KRITISCHE STUDIEN

ÜBER

DIE BESTIMMUNG DER SALPETRIGEN- UND SALPETER-SÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT

DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER UNIVERSITÄT ERLANGEN

VON

OTTO GREITTHERR

AUS OBERDORF.

ERLANGEN IM JULI 1886.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen unter Leitung von Herrn Professor Dr. A. Hilger durchgeführt.

Die Bedeutung der Bestimmung der salpetrigen- und der Salpetersäure zunächst in den Wässern überhaupt, nicht minder die bestehende Unsicherheit in der Beurteilung des Wertes der einzelnen Bestimmungsmethoden der Salpetersäure, das Nichtvorhandensein einer zuverlässigen Methode der Bestimmung der salpetrigen Säure gaben Veranlassung zu eingehenden Versuchen, welche auf Anregung von Herrn Professor Dr. A. Hilger durchgeführt wurden und welche vor allem bezweckten: eine kritische Prüfung der bestehenden Salpetersäure-Bestimmungsmethoden mit spezieller Anwendung auf die Untersuchung der Wässer, ferner die eventuelle Aufstellung einer Bestimmungsmethode der salpetrigen Säure. —

Die Methoden zur Bestimmung der Salpetersäure lassen sich wohl in vier Gruppen abteilen:

I. Methoden, welche auf der in alkalischer Lösung bewirkten Überführung der Salpetersäure durch reduzierende Agentien in Ammoniak beruhen;

II. Methoden, welche die oxydierende Einwirkung der Salpetersäure auf Indigo verwerten;

III. Methoden, welche auf der Zersetzung und Verflüchtigung der Salpetersäure durch Schmelz-Mittel —, endlich

IV. Methoden, die auf der Zersetzung der Salpetersäure durch Eisenchlorür bei Gegenwart von Salzsäure beruhen.

I. Die Unverlässlichkeit der Reduktion der Salpetersäure in saurer Lösung, auf welchem Prinzipe die ersten

Methoden zur Bestimmung der Salpetersäure als Ammoniak beruhten, brachte Professor Schulze[1]) auf den Gedanken, die von ihm gemachte Beobachtung, dass Salpetersäure ausnehmend leicht in Ammoniak umgewandelt werde, wenn man auf die in Kali- oder Natronlauge gebrachte Säure Zink oder besser Aluminium oder Natriumamalgam einwirken lasse, zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure zu benützen. Schulze berichtet hierüber unter anderem folgendes:

1) Das Zink zerkleinert man am besten, indem man es heiss (in einem eisernen Mörser aus dem geschmolzenen Zustande erstarrt) pulverisiert. Ehe es gebraucht wird, schüttelt man es mit Wasser, welchem ein paar Tropfen Salzsäure zugesetzt sind, fügt nach dem Aufhören der Wasserstoff-Entwicklung auf je 2 g Zink 1 Tropfen Platinchloridlösung hinzu, schwankt um, bis die Flüssigkeit entfärbt ist, giesst sie ab und wascht das nun verplatinierte Zink ein paar Mal mit Wasser aus. —

2) Die alkalische Flüssigkeit, welche auf das Zink wirken soll, muss so konzentriert sein, dass das gebildete Zinkoxyd in Lösung erhalten wird, Kalilauge also 1,3, Natronlauge 1,35 spez. Gewicht haben. —

3) Das Zink muss mit dem salpetersäurehaltigen Gemisch mindestens drei bis fünf Stunden kalt in Berührung bleiben, bevor man abdestillieren darf. —

4) Auf 0,1—0,3 g Kaliumnitrat sind 10—15 g Zinkpulver und 20 g Kalilauge von 1,3 spez. Gewichte ausreichend. —

5) Da beim Destillieren in Folge der gleichzeitigen Gasentwicklung aus der Flüssigkeit leicht Flüssigkeitspartikelchen übergerissen werden, so muss zu dieser Operation ein aufwärts gerichtetes Abzugsrohr angewandt werden. —

6) Die Destillation wird fortgesetzt, bis $^2/_3$ der Flüssig-

---

[1]) Chem. Centralblatt 1861; p. 657 u. 833.

keit abdestilliert sind und das überdestillierte Ammon als Platindoppelsalz bestimmt.

Runge[1]) findet, dass die Reduktion der Salpetersäure rascher vor sich gehe, wenn das Zink mit Eisen verbunden sei.

A. Vernon Harcourt[2]) beschrieb nun die zuerst von Wolf[3]) angewandte Methode mit Zink-Drehspänen und Eisenfeile.

Siewert[4]) ersetzt die wässrige alkalische Flüssigkeit, um die Gefahr des Übersteigens zu beseitigen, durch eine alkoholische.

Hager[5]) erklärt sich mit dem von Siewert modifizierten Verfahren im Prinzipe einverstanden, nimmt jedoch eine Abänderung in der Zusammenstellung des Apparates vor, da nach jenem Verfahren Verluste stattfinden sollen.

Knop und Wolf[6]) wandeln die Salpetersäure in Ammoniak um, behufs Bestimmung derselben vermittelst der azotometrischen Methode. Sie benutzen ein Zinkeisenelement in alkalischer Flüssigkeit, in der sich die zu bestimmende Menge Salpetersäure befindet. In 6—8 Stunden ist die Umwandlung beendet; sie zersetzen das entstandene Ammoniak mittelst bromierten unterchlorigsauren Natrons und messen das entbundene Stickgas. —

II. Die Bestimmung der Salpetersäure durch titrierte Indigolösung wurde von Marx[7]) im Jahre 1868 in befriedigender Weise in die Wissenschaft eingeführt und bald darauf auch Gegenstand weiterer Bearbeitung.

Marx versetzt in einem ungefähr 1/4 l fassenden Kochkolben 50 cc des zu untersuchenden Wassers, das

---

[1]) Pogg. Annal. 16, 429.
[2]) Fres. anal. Chemie 2, 14.
[3]) Fres. anal. Chemie 2, 401.
[4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 125, 293.
[5]) Fres. anal. Chem. 10, 334.
[6]) Fres. anal. Chem. Jg. III. 69.
[7]) Fres. anal. Chem. Jg. VII. 412 u. f.

übrigens nicht mehr als 5 bis 6 mg Salpetersäure enthalten darf, mit 100 cc konzentrierter Schwefelsäure, die etwas langsam unter Bewegen des Kolbens zugesetzt wird. Die heisse Flüssigkeit titriert er unter Bewegen des Kolbens mit einer Indigolösung von bekanntem Gehalte, bis die Flüssigkeit grün gefärbt bleibt, und wählt die Verdünnung der Indigolösung so, dass ungefähr 4 cc Indigolösung 1 mg Salpetersäure entsprechen.

Trommsdorff[1]) begutachtet die Methode von Marx und empfiehlt zur Erzielung gleichmässiger Resultate in einem Wasser mit vielen organischen Substanzen, diese durch Behandlung mit Kaliumpermanganat zuvor zu entfernen.

Goppelsroeder[2]) setzt die gefundene Zahl der Cc-Indigolösung zu der Salpetersäurelösung und nachher die Schwefelsäure und verbraucht dadurch, da jetzt Entfärbung eintritt, noch einige Tropfen Indigolösung, ehe die grüne Färbung wieder erreicht wird.

v. Bemmelen[3]) fügt der salpetersauren Flüssigkeit, die womöglich nicht über 0,5 mg wasserfreie Salpetersäure im cc enthalten darf, eine bestimmte Menge der titrierten Indigolösung bei, darauf 1½ bis 2 Volum Schwefelsäure und bringt den Kolben, wenn es nötig ist, einige Zeit über die Flamme. Jetzt zeigt sich, ob die Menge Indigo zu gross oder zu klein war. Man wiederhole den Versuch mit einer kleineren oder grösseren Menge Indigo so oft, bis schliesslich die Farbe grünlich oder bei grösseren Mengen Salpetersäure weniger durchsichtig rotbraun bleibt. Im letzten Falle ist die richtige Menge Indigo erhalten.

E. Hoffmann[4]) weicht von der Marx-Trommsdorff-schen Methode etwas ab, da ihm vielfache Versuche gezeigt haben, dass, da eine Mischung gleicher Volumina

---

[1]) Fres. anal. Chem. 8, 364.
[2]) Fres. anal. Chem. 11, 136.
[3]) Fres. anal. Chem. 11, 145.
[4]) Arch. d. Pharm. Jg. 75. 6. Band.

Schwefelsäure und Wasser sich fast so hoch erhitzt, wie bei 2 Volumina Schwefelsäure, dafür aber die Salpetersäure nun $^1/_3$ konzentrierter rascher auf Indigo einwirkt mit gleichbleibendem Endresultate. Erforderlich sind zur Bestimmung der Salpetersäure nach Hoffmann:

1) ein graduiertes 30—40 cc haltendes Reagensglas am besten mit Holzfuss zum Einstellen.

2) Salpetersäurelösung, als Norm dienend, enthaltend 50 mg Salpetersäure im Liter, hergestellt durch Auflösen von 0,094 g Kalisalpeter in einem Liter destillierten Wassers.

3) Verdünnte Indigolösung — darstellbar durch Auflösen von 5 g gepulvertem Indigo in 50 g konzentrierter reiner Schwefelsäure durch 4—5stündiges Stehenlassen bei 20—25°, Eingiessen in $^1/_2$ l Wasser, 2tägigem Absetzenlassen und Filtration. Von dieser konzentrierten Lösung genügen circa 50 cc auf 1 l destillierten Wassers, um eine annähernde Verdünnung zu erhalten.

4) Konzentrierte Schwefelsäure; dieselbe muss farblos sein — geringer Gehalt an Salpetersäure schadet nicht, da dieselbe bei Einstellung der Indigolösung nach der Salpeterlösung unschädlich gemacht wird. Nach Hoffmann werden 5 cc Indigolösung 5 cc der Salpeterlösung gleich gestellt, so dass jeder verbrauchte cc Indigolösung gleich 10 mg Salpetersäure auf ein Liter zu berechnen ist.

Wird der Versuch mit Wasser gemacht, so füllt man in das graduierte Reagensglas nach Herausnahme aus dem Holzfusse und Entfernung der Ausflussröhre genau 5 cc konzentrierte Schwefelsäure, schichtet ebenso genau 5 cc des zu untersuchenden Wassers darüber, schüttelt um und tröpfelt nun möglichst rasch unter beständigem Umschütteln so lange Indigolösung aus einem kleineren passenden Gefässe hinzu, als die blaue Farbe verschwindet und hält damit ein, sowie eine bleibende grünliche Färbung über die ganze Flüssigkeitsmenge eingetreten ist.

J. Mayrhofer[1]) ändert den Hoffmann'schen Vorschlag etwas ab, indem er mit einer Indigolösung arbeitet, von welcher 5 cc genau 5 cc einer Kaliumnitratlösung (in 1 cc 0,00006 Salpetersäure = 0,0962 g KNO_3 pro Liter) entsprechen. Die Titration wird in kleinen Glaskölbchen von 25 bis 30 cc Inhalt in der Weise vorgenommen, dass man 5 cc chemisch reiner konzentrierter Schwefelsäure abmisst, unter lebhaftem Umschütteln 5 cc des zu prüfenden Wassers zusetzt und sofort tropfenweise oder in dünnem Strahle die genau titrierte Indigolösung bei fortgesetztem Schütteln beimischt, bis die bleibende Endreaktion, die blaugrüne Farbe, eintritt. Die ausserdem von Mayrhofer bearbeitete graphische Darstellung gewährt einen raschen Einblick in die Menge Salpetersäure, welche in dem zu untersuchenden Wasser enthalten ist und gestattet, in kurzer Zeit den etwa erforderlichen Verdünnungsgrad herzustellen, welcher die Probe auf eine wenigstens annähernd der Salpeter-Titerlösung gleiche Konzentration bringt. —

III. Der erste Vorschlag zur Salpetersäure-Bestimmung durch Verlust ging von v. Schaffgotsch[2]) aus. Er benutzte wie zur Zerlegung der kohlensauren, so auch der salpetersauren Salze das Boraxglas. Dieses muss wasserfrei gemacht werden und wird pulverisiert und noch heiss in ein wohlzuverschliessendes Glasrohr gefüllt. Es genügt, auf ein Teil Salpeter 2 Teile Borax anzuwenden. Wird die Schmelzoperation noch unter Zusatz von Kochsalz zu dem Gemenge von Salpeter und Borax durchgeführt, so hat man bei gelinderer Glühhitze zu erhitzen, um befriedigende Resultate zu erhalten.

Persoz[3]) empfiehlt zur Bestimmung der Salpetersäure im Salpeter die Anwendung des zweifach chromsauren Kalis. Die Schmelzoperation wird im Platintiegel

---

[1]) Arch. d. Pharm.
[2]) Pogg. Annal. 57, 260.
[3]) Répertoire de Chim. appliquée 1861. 253.

ausgeführt und der Gewichtsverlust ist dann gleich der vorhanden gewesenen Salpetersäure.

Wagner[1]) bestimmt die Salpetersäure aus der Menge des zu Chromsäure oxydierten Chromoxyds. Die Zersetzung des Nitrates wird in fester Form bei hoher Temperatur und unter Abschluss von Luft vorgenommen.

Reich[2]) treibt die Salpetersäure des zu untersuchenden salpetersauren Salzes durch Kieselsäure in Rotglühhitze aus und bestimmt die Menge der Salpetersäure ebenfalls aus dem Gewichts-Verluste. —

IV. Die auf der Reduktion der Salpetersäure beruhenden Methoden setzen alle voraus, dass ein salpetersaures Salz, freie Salzsäure und überschüssige Eisenoxydulsalz- oder Eisenchlorür-Lösung in der Art auf einander wirken, dass Stickoxyd entweicht und drei Äquivalente Sauerstoff der Salpetersäure zur Oxydation des Eisenoxyduls verwendet werden. Auf der als richtig erkannten Grundlage beruhen folgende Methoden:

Pelouze[3]) erhitzt eine stark saure Eisenoxydullösung von bekanntem Oxydulgehalte mit der gewogenen Menge salpetersauren Salzes, bestimmt nach beendigter Reaktion das noch als Oxydul vorhandene Eisen, findet aus der Differenz das oxydierte und berechnet aus diesem die Salpetersäure.

C. D. Braun[4]) erhitzt eine abgemessene Menge einer sauren Eisenchlorürlösung, welche frei von Oxyd oder von bekanntem Gehalte daran sein muss und bestimmt nach beendigter Reaktion das entstandene Eisenchlorid durch direkte Titrierung, indem er Jodkalium im Überschuss zusetzt, gelinde erwärmt, abkühlen lässt und dann das ausgeschiedene Jod mit unterschwefligsaurem Natron titrierend ermittelt. Andere Forscher, welche sich

---

[1]) Dingler's polyt. Journ. 200, 120.
[2]) Berg- und Hüttenm.-Zeitung 1861. 21.
[3]) Annal. d. Chim. u. Pharm. 106, 217.
[4]) Journal f. prakt. Chem. 81, 421.

später mit dieser Methode beschäftigten, Fr. Mohr[1]), Abel und Bloxam,[2]) Fresenius[3]) erhielten damit zuweilen gute, zuweilen unrichtige Resultate, und um nun dieser Menge von Fehlerquellen, welche jener Methode anhaften und störend auf das Resultat wirken, eine Beseitigung zu verschaffen, schlug Fresenius[4]) ein modifiziertes Verfahren mit Erfolg vor, indem er das Eisenoxyd durch Titration mit Zinnchlorür bestimmte. Ein Überschuss von Zinnchlorür wird mit Jodlösung zurücktitriert, nachdem zuvor die Flüssigkeit im Kohlensäurestrom erkaltet ist.

Ungerer[5]) findet, dass das von Fresenius modifizierte Verfahren für technische Prüfungen zu unbequem sei und schlägt statt der Anwendung eines Kohlensäurestroms vor, die Luft aus dem Kolben durch Zusatz von Natriumbikarbonat zu verdrängen.

Villé[6]) führt das durch Eisenchlorür und Salzsäure aus dem salpetersauren Salze entbundene Stickoxydgas in Ammoniak über, fängt letzteres in titrierter Säure auf und bestimmt schliesslich den noch nicht neutralisierten Anteil mit titrierter Natronlauge. Die Überführung des Stickoxyds in Ammoniak bewerkstelligt Villé bei kleinen Mengen durch Überleiten des mit Wasserstoff gemischten Stickoxydgases über Platinschwamm, bei grösseren Mengen durch Überleiten des mit Schwefelwasserstoff gemengten Stickoxydgases über fast rotglühenden Natronkalk.

Fr. Mohr[7]) schlägt für rein technische Zwecke vor, eine schwefelsäurehaltige Auflösung von Eisenvitriol zunächst auf eine bekannte Menge reinen Salpeter, dann auf das unbekannte salpetersaure Salz wirken zu lassen.

---

[1]) Lehrb. d. Titriermeth. 3. Aufl. p. 199.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. 69, 262.
[3]) Anl. z. quant. chem. Anal. 6. Aufl. pag. 519.
[4]) Fres., anal. Chem. I. 26.
[5]) Dingler's polyt. Journ. 1864; 2. Aprilheft.
[6]) Compt. rend. 41, 939 u. 987; auch Annal. d. Chem. u. Pharm. 97, 123.
[7]) Dingler's polyt. Journ. 160, 219.

Schlösing[1]) erhitzt die Lösung des salpetersauren Salzes in einem Kölbchen, bis alle Luft ausgetrieben ist, lässt Eisenchlorürlösung und freie Salzsäure zurücksteigen, erhitzt, bis alles Stickoxyd ausgetrieben, sammelt dieses in einer Glocke, welche zum Teil mit Kalkmilch, zum Teil mit Quecksilber gefüllt und durch letzteres abgesperrt ist, bringt schliesslich das Stickoxydgas ohne Verlust mit Sauerstoff und Wasser zusammen und titriert die wieder entstandene Salpetersäure.

Grouven und Frühling[2]) ersetzten das Schlösingsche Entwicklungsgefäss durch Kochflasche und Kautschukstopfen mit Vorteil.

E. Reichardt[3]) sucht die Anwendung des Quecksilbers als Sperrflüssigkeit zu umgehen und fängt das Stickoxyd in einem mit Natronlauge gefüllten Recipienten auf. Der Gebrauch von Natronlauge bringt aber viele Unannehmlichkeiten mit sich und desshalb konstruierte Reichardt folgenden Apparat:

Das Entwicklungskölbchen ist mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen, dessen eine Bohrung ein rechtwinklig abgebogenes Gasentbindungsrohr, dessen andere ein Röhrchen zum späteren Aufsaugen von Eisenchlorür enthält. Ersteres steht mit einem hohen Glasgefässe in Verbindung, welches mit einem dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen ist. Durch zwei Öffnungen gehen zwei rechtwinklig gebogene Glasröhren bis auf den Boden des Gefässes, ein drittes Rohr endigt genau mit der unteren Fläche des Stopfens. Die eine der erstgenannten Röhren steht durch einen — mittelst Quetschhahn verschliessbaren — Kautschukschlauch mit dem Kölbchen in Verbindung; die andere Röhre ist mit einer ebenso geformten Röhre eines zweiten Gefässes (dem

---

[1]) Annal. de Chim. 3 sér., Tom. 40, 479; auch Journ. f. prakt. Chem. 62, 142.
[2]) Landw. Versuchsstelle 9, 14, 150.
[3]) Fres. anal. Chem. 9, 24.

Gefäss I ähnlich) verbunden. Das kurze Rohr ist mittelst Kautschukschlauch und Quetschhahn verschliessbar. Das Gefäss II ist durch einen doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen, dessen eine Bohrung das erwähnte bis zum Boden reichende Rohr, die andere eine mit festem Ätznatron gefüllte Röhre trägt, um einen Schutz nach aussen zu gewähren. — Das Gefäss II wird mit 10% Natronlauge gefüllt und diese in das Gefäss I geblasen, wodurch die Luft aus demselben verdrängt wird. Hierauf leitet man nach I reines Wasserstoffgas, treibt die Lauge wieder nach II und wiederholt diese Operation zwei- bis dreimal. Jetzt entwickelt man im Kölbchen das Stickoxyd und leitet es nach I, wo es sich sammelt (indem das kurze Rohr wohl verschlossen ist) und die Lauge nach II drängt. Nach Beendigung der Stickoxydentwicklung schliesst man die Verbindung mit dem Kölbchen und saugt ganz nach Schlösing's Vorgang das Stickoxyd durch das jetzt geöffnete kurze Röhrchen in ein Kölbchen, in welchem es durch hinzutretenden Sauerstoff zu Salpetersäure oxydiert und auf die bekannte Weise bestimmt wird.

Schulze[1]) empfiehlt die Ausführung der Salpetersäure-Bestimmung in der Weise, dass er das bei der Zersetzung von Salpetersäure mit Eisenchlorür sich bildende Stickoxyd dem Volumen nach misst.

Wulfert[2]) beschreibt dieses Verfahren genau. Sie bedienten sich des Quecksilbers als Sperrflüssigkeit, was nach den Versuchen von Reichardt[3]) und Tiemann,[4]) welche die geringe Löslichkeit des Stickoxydes in wässrigen Lösungen zeigten, durchaus nicht notwendig ist. Der von Schulze und Wulfert angewandte Apparat besteht in folgendem: Das Stickoxydgas wird nach Schlösings Angabe aus einem luftfreien Kölbchen entwickelt und das

---

[1]) Fres. anal. Chem. 9, 400.
[2]) Promotionsschrift d. philos. Fakult. zu Rostock.
[3]) Fres. anal. Chem. 9, 24.
[4]) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 11, 920.

entweichende Gas in einem ganz mit Quecksilber abgesperrten Cylinder aufgefangen, welcher oben verengt und durch einen Glashahn verschlossen ist. Dieser Cylinder befindet sich in einem so tiefen Glasgefässe, dass man ihn ganz unter das Quecksilber tauchen kann. Sobald alles Stickoxyd in diesem Gefässe gesammelt und die Röhre wieder erkaltet ist, taucht man den Cylinder ganz unter das Quecksilber, bringt über die obere Öffnung eine mit Quecksilber gefüllte Messröhre und lässt durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes das Stickoxyd in die graduierte und kalibrierte Röhre treten, aber möglichst wenig von der überdestillierten sauren Flüssigkeit; das im Messrohr befindliche Stickoxyd wird nach den gewöhnlichen Methoden gemessen, das Volum auf Null reduziert und aus diesem die Salpetersäure berechnet.

Tiemann zersetzt den Salpeter in einem 150 cc fassenden Entwicklungskolben, taucht das Gasentwicklungsrohr in eine mit Natronlauge gefüllte Glasschale, in welcher eine mit ausgekochter Natronlauge graduierte Messröhre umgestürzt ist; in dieser wird das Stickoxyd aufgefangen und beim Passieren der Natronlauge von allen sauren Dämpfen befreit. Wenn alles Stickoxyd ausgetrieben ist, wird die Messröhre in einen mit Wasser gefüllten Glascylinder, der innere und äussere Stand des Wassers sodann in's Gleichgewicht gebracht und nach einiger Zeit abgelesen, während man zugleich die Temperatur des Wassers im Cylinder und den Barometerstand notiert. Nachdem man das gefundene Volumen auf 0° C. und 760 mm Barometerstand unter Berücksichtigung der Tension des Wasserdampfes berechnet hat, findet man das in dem verwendeten Wasser vorhandene Salpetersäureanhydrit in Milligrammen, indem man die cc trocknen Stickoxydgases von 0° und bei 760 mm Barometerstand mit 2,413 multipliziert.

E. Hoffmann[1]) ändert das Schulze-Tiemann'sche

[1]) Archiv d. Pharm. Jg. 75. 6. Heft.

Verfahren in der Weise ab, dass er den Zersetzungskolben in Form eines 50—100 cc haltenden Kochkolbens mit etwa federkieldick ausgezogenem Halse und daran eine mittelst eines starkwandigen Kautschukrohres, jedoch von sehr engem Lumen, befestigte Gasentbindungsröhre ebenfalls aus dickwandiger Glasröhre mit engstem Lumen hergestellt, wählte. Das unter die Messröhre zu bringende Ende enthält noch ein Kautschukventil, um sowohl das Zurücksteigen der Natronlauge, als das stossweise Hervorschleudern des Stickoxydes zu verhindern.

Weitere Versuche von Hoffmann nach dieser volumetrischen Salpetersäure-Bestimmungs-Methode — jedoch unter Anwendung von Kohlensäure — führten zu guten Resultaten, nachdem als Zersetzungsgefäss kleine Liebigsche Trockenröhren gewählt und das Erhitzen in einem Glycerinbade vorgenommen wurde.

Wagner[1]) empfiehlt einen von ihm zusammengestellten Apparat zur Bestimmung des Stickstoffs im Chilisalpeter und salpeterhaltigen Düngergemischen.

Der Apparat besteht aus einem Kochfläschchen von 250—300 cc Inhalt, einem Trichterrohre mit Glashahn, einer Gasleitungsröhre und einem 44 cm hohen, 14½ cm weiten Glascylinder, der zur Aufnahme der mit Stickoxyd gefüllten Röhren dient. Der Cylinder ist mit einem Tubus und Abflussröhrchen versehen, welches zur Ausgleichung des beim Einsetzen der Messröhren sich erhöhenden Wasserniveaus dient. Dieser Apparat gewährt daher das Angenehme, dass man an Stelle der Natronlauge Wasser verwendet und mit einer Portion (= 40 cc) Eisenchlorürlösung gleich mehrere Bestimmungen auszuführen imstande ist.

C. Böhmer[2]) bestimmt die Salpetersäure in der Weise, dass er das freigemachte Stickoxydgas in eine Auflösung von Chromsäure in verdünnter Salpetersäure

[1]) Chemik.-Zeitung 1884. No. 37.
[2]) Fres. anal. Chem. Jg. 83. 84.

leite, die Salpetersäure daher gewichtsanalytisch bestimmt.

Der Apparat hat folgende Zusammenstellung: In einem 120 cc fassenden Reagirkolben sitzt luftdicht ein dreifach durchbohrter Kork, in dessen einer Öffnung ein bis an den Boden reichendes, unten spitz ausgezogenes Röhrchen steckt, das mit dem Kohlensäureentwicklungs-Apparat in Verbindung steht. Die zweite Öffnung verschliesst ein langhalsiger Scheidetrichter und die dritte ein rechtwinklig gebogenes Rohr, das dicht unter dem Korke abschneidet. Diesen Kolben verbindet man mit einer kugelförmigen U-förmigen Vorlage, die mit wenig konzentrierter Natriumkarbonatlösung (etwa 5—10 cc) gefüllt ist und in einem Gefäss mit kaltem Wasser hängt, um einerseits mitgerissene Salzsäure, andererseits den grössten Teil des Wassers aus dem entwickelten Gas zu entfernen. An diese U-förmige Röhre schliesst sich zur vollständigen Entfernung des Wassers ein Chlorcalciumrohr und hieran ein Liebig'scher Kugelapparat, der mit 10—15 cc einer 12%-Salpetersäurelösung gefüllt ist, in der man 12 g Chromsäure aufgelöst hat; der Kugelapparat wird mit einem Chlorcalciumrohr geschlossen, welches das aus der Chromsäurelösung mitgerissene Wasser zurückhält. Beide, der mit Chromsäure gefüllte Kugelapparat und dieses letzte Chlorcalciumrohr werden gewogen; dann hebt man die zu untersuchende salpetersaure Flüssigkeit in den oben beschriebenen Kolben, leitet durch Öffnen des Quetschhahns so lange Kohlensäure durch den Apparat, bis alle Luft ausgetrieben ist; hierauf lässt man durch das Trichterrohr Eisenchlorür und sehr starke Salzsäure zufliessen, stellt die Kohlensäureentwicklung auf ein Minimum ab, erwärmt den Kolben zum Kochen, leitet, nachdem alles Stickoxyd ausgetrieben ist, noch eine kurze Zeit Kohlensäure und schliesslich nach Aufhebung der Verbindung zwischen dem Waschgefäss und der ersten Chlorcalciumröhre mittelst eines Aspirators

Luft durch. Die Gewichtszunahme von dem Kugelapparate und dem letzten Chlorcalciumrohr giebt die Menge des entwickelten Stickoxydgases und hieraus berechnet sich durch einfache Multiplikation die gesuchte Salpetersäuremenge.

H. Wilfarth [1]) konstruierte, nachdem seine Salpetersäure-Bestimmungen nach der Böhmer'schen Methode zu keinem günstigen Resultate geführt hatten, selbst einen Apparat. Die Methode gründet sich auf das Verhalten, dass Stickoxyd in einer alkalischen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd rasch oxydiert wird, und man hat dann nur nötig, die gebildete Salpetersäure zu titrieren.

Wilfarth bringt in den Zersetzungskolben von derselben Form, wie es Böhmer beschreibt, die salpetersaure Lösung, legt zwei Reagensröhren vor, füllt erstere mit Sodalösung, die zweite mit titrierter Natronlauge, kocht beide aus, bis ein Absorptionsversuch mit Kalilauge anzeigt, dass die Luft ausgetrieben ist. Dann bringt er den Absorptionskolben, der einen gewöhnlichen Kolben von 250 cc Inhalt vorstellt, mit einem kleineren Apparate von der Form einer Will-Varrentrapp'schen Stickstoffröhre in Verbindung und fügt noch einen Kontrollapparat an, der ebenfalls nur einen Natron- und Wasserstoffsuperoxyd enthaltenden gewöhnlichen Glaskolben vergegenwärtigt. Bei Beginn der Stickoxydentwicklung wird die Kohlensäure abgestellt, nach dem Aufhören jener diese wieder durchgeleitet so lange, bis man sicher ist, alles Stickoxyd aus dem Zersetzungskolben ausgetrieben zu haben. Die Apparate werden sodann auseinandergenommen und die Salpetersäure durch Titration bestimmt.

Bestimmungsmethoden der salpetrigen Säure.

H. Toussaint [2]) bestimmt die salpetrige Säure in der Weise, dass er die Lösung, welche dieselbe frei oder

[1]) Organ f. naturwissensch. Forschungen auf dem Gebiete d. Landw. 1873. Bd. 24. p. 439.

[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 137, 114.

als Salz enthält, stark verdünnt, mit einem Überschuss einer Lösung von chlorsaurem Kalium von bekanntem Gehalte versetzt, mit Salpetersäure stark sauer macht und den Überschuss des angewandten chlorsauren Kalis nach Zusatz von Silbernitrat zurücktitriert.

W. Casselmann und Griess[1]) bestimmen die salpetrige Säure kolorimetrisch mittelst Diamidobenzoësäure, letzterer später auch mit Metadiamidobenzol.

Fresenius[2]) ermittelt die salpetrige Säure, gegründet auf das Verhalten, dass sich sehr verdünnte Lösungen freier salpetriger Säure destilliren lassen, ohne dass letztere zersetzt wird.

Trommsdorff[3]) bedient sich der Jodamylumreaktion, welche auf der Thatsache beruht, dass ein von salpetriger Säure ganz freies Wasser keine Jodamylumreaktion zeigt, wenn man es mit reiner, verdünnter Schwefelsäure und mit Zinkjodidstärkelösung versetzt und im Dunkeln stehen lässt, während bei Wasser, welches salpetrige Säure enthält, je nach deren Menge sofort oder nach längerer Zeit Bläuung eintritt. Die Ausführung dieser Methoden beruht in der Vergleichung der Farbenintensitäten mit Flüssigkeiten von bekanntem Gehalte an salpetriger Säure und zwar durch so oftmaliges Wiederholen dieser Manipulation, bis in der zu prüfenden Flüssigkeit mit einer der drei anderen von bekanntem Gehalte die Jodamylumreaktionen gleichzeitig auftreten und auch gleichzeitig verlaufen. Zur Berechnung genügt nun, sich daran zu erinnern, dass bei in beiden Cylindern gleich verlaufender Reaktion in der im einen enthaltenen Menge des zu untersuchenden Wassers ebensoviel salpetrige Säure enthalten ist, als in dem in den andern gebrachten Quantum der Lösung des Kaliumnitrits.

---

[1]) Fres. anal. Chem. 17, 396.
[2]) Fres. anal. Chem. 11, 25.
[3]) Zeitschr. f. anal. Chem. 8, 358.

Sigmund Feldhaus[1]) führt die Bestimmung mit Kaliumpermanganat aus.

In Silbernitrit bestimmte er die salpetrige Säure:

1) mit Chamäleon,

2) mit Harnstoff (diese Gewichtsbestimmung wurde in dem Berzelius-Rose'schen Apparat zur Kohlensäurebestimmung gemacht),

3) mit Bleisuperoxyd.

Nach seiner Angabe führten die Analysen mit Kaliumpermanganat zu günstigen Resultaten, die mit Harnstoff entbehrten dagegen der Schärfe, erklärlich aus der ungleichen Menge Kohlensäure, welche die Flüssigkeit bei ungleichen Temperaturen zurückhält, ebenso waren die Resultate mit Bleisuperoxyd nicht befriedigend, da stets mehr Superoxyd gelöst wurde, als die Rechnung angezeigt hatte.

Kubel[2]) benötigt zur Ausführung der Bestimmung nach der Chamäleonmethode eine Lösung von reinem schwefelsaurem Eisenoxydulammon, welche 3,92 g des krystallisierten, reinen, trocknen Salzes im Liter enthält (das Salz wird im Literkolben unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure in ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser gelöst), — ferner eine ihr gleichwertige Lösung von reinem Kaliumpermanganat, d. h. eine solche, von der 10 cc hinreichen, 10 cc der Eisenlösung eben zu oxydieren und zwar so, dass die Flüssigkeit schwach rot wird. Bei der Ausführung versetzt man 100 cc des zu prüfenden Wassers mit einem Überschusse (also je nach Umständen mit 5, 10, 20 cc) der Kaliumpermanganatlösung, fügt 6—8 cc verdünnte, reine Schwefelsäure (1 : 5) hinzu, sodann zu der roten Lösung sofort von der Lösung des schwefelsauren Eisenoxydulammons bis zur Entfärbung, dann wieder Chamäleonlösung, bis eben — wenn auch

---

[1]) Fres. anal. Chem. 1, 426.

[2]) Kubel-Tiemann, Anal. z. Unters. v. Wass. Braunschweig, 1874. 75.

nur für kurze Zeit — blassrote Färbung eintritt. Zieht man dann von der im ganzen verbrauchten Chamäleonlösung die zugesetzte Eisenlösung ab, so bleibt als Rest die Chamäleonlösung, welche zur Oxydation der im abgemessenen Wasser vorhanden gewesenen salpetrigen Säure gedient hat. Jeder cc entspricht 0,19 mg salpetriger Säure.

Ferdinand Fischer[1]) fand, dass sich die Methode von Kubel nicht eigne zur Bestimmung der salpetrigen Säure im Trinkwasser.

J. Lang[2]) benutzt die Oxydationswirkung der Säure zu gleichem Zwecke und prüft die Eisenoxydulsalze in ihrem Verhalten in den Nitriten, indem er folgendermassen verfährt: Eine tubulierte Retorte, an deren Hals ein Liebigsches Rohr, welches Wasser enthält, angefügt ist, steht mit einem Wasserstoffapparat in Verbindung, dessen Glasrohr dicht unter dem Korke des Tubulus mündet. Letztere nimmt in gleicher Art ein zweites Rohr auf, das am anderen Ende sich in ein durch eine Klemme geschlossenes Kautschukrohr verlängert. Man stellt die Retorte so, dass ihr Hals ein wenig aufgerichtet ist und bringt eine bestimmte Menge einer schwach sauren Auflösung von Eisenchlorür hinein, deren Gehalt unmittelbar vorher ermittelt ist. Nachdem die Luft aus dem Apparate verdrängt ist, wird die Wasserstoffentwicklung verstärkt und das salpetrigsaure Salz in einem Röhrchen durch den Hals der Retorte eingebracht, worauf man die Wirkung durch ein Wasserbad befördert. Nach einer Viertelstunde hat die Stickstoffoxydentwicklung aufgehört; man lässt den Apparat abkühlen und bringt mit Hülfe einer Pipette durch das zweite Rohr rauchende Salzsäure (das doppelte Volum der Eisenlösung) hinein, wobei man nicht zu fürchten hat, dass atmosphärische Luft in die Retorte gelangt. Durch Kochen treibt man das in letzterer be-

[1]) Dingler's pol. Journ. 212, 404.
[2]) Pogg., Anual. d. Chem. 1863.

findliche Stickoxydgas aus, lässt erkalten und bestimmt in der stark verdünnten Flüssigkeit das übrige Eisenoxydul.

Tichborne[1]) empfiehlt zur Bestimmung der salpetrigen Säure neben der Salpetersäure zwei Methoden: die erste beruht darauf, dass Chromsäure durch salpetrige Säure zu Chromoxyd reduziert wird; die zweite gehört zu den sogenannten indirekten Methoden und beruht darauf, dass sowohl salpetrigsaures- als salpetersaures Natron beim Glühen von Chlorammonium in Chlornatrium übergehen; im reinen Zustande liefert jenes 84,78, dieses 68,82 Prozent; daraus lässt sich dann der Gehalt an beiden berechnen, sofern jedes unter 84,78 liegende Resultat salpetersaures Salz anzeigt.

Braun[2]) bestimmt die salpetrige- und Salpetersäure neben einander nach folgender Rechnungsweise:

Da die salpetrige- und die Salpetersäure auf eine gleiche Menge (30 Gwte.) Stickoxyd verschiedene Mengen Sauerstoff (0^w) enthalten, so die erstere 20 und die letztere 60 Gewichtsteile, so erhält man eine Differenz $60 - 20 = 40$, welche in derselben Proportion zu dem Molekulargewicht der salpetrigen Säure ($N_2O_3 = 76$) steht, wie die Differenz aus der Summe der salpetrigen Säure und Salpetersäure, minus des Gesammtgehaltes an 0^w (berechnet auf Salpetersäure) zu der gesuchten Menge salpetriger Säure. Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse berechnet sich der Prozentgehalt an salpetriger Säure (s) in einem Gemenge oder einer Verbindung von salpetriger- und Salpetersäure nach der Gleichung:

$$s = \frac{100}{s''}\left[1{,}9\,(s'' - \frac{n.\,v.}{100})\right],$$ worin s'' die Summe der salpetrigen Säure und Salpetersäure, enthalten in 100 Teilen Substanz, n die Menge Salpetersäure, welche 100 cc der unterschwefligsauren Natronlösung, und v die

[1]) Chem. News 1865. 304, 147.
[2]) Fres. anal. Chem. VI. 44.

verbrauchten cc derselben bedeuten. Der Prozentgehalt an Salpetersäure s′ ist hiernach $s' = s'' - s$.

Lunge[1]) bedient sich zur Bestimmung dieser beiden Säuren eines von ihm angegebenen und Nitrometer genannten Apparates. Der Hauptteil desselben ist ein in $^1/_5$ resp. $^1/_{10}$ cc geteiltes, etwas mehr als 50 cc fassendes Rohr, welches oben in einen mit Glashahn versehenen Trichter endigt. Der Hahn hat eine gerade Bohrung von oben nach unten, durch welche der Trichter mit dem Messrohr in Verbindung gesetzt werden kann und eine zweite gekrümmte Bohrung, mittelst deren man den Inhalt des Trichters seitlich ablaufen lassen kann. Das untere, verjüngte Ende des Messrohres ist durch einen dickwandigen Kautschukschlauch mit einem einfachen Glasrohre verbunden, welches annähernd denselben Inhalt und Durchmesser hat, wie das Messrohr. Beide Röhren sind durch Klammern an einem Stativ befestigt.

A. Piccini macht die Mitteilung, dass zur Trennung dieser beiden Säuren eine neutrale, sowie eine solche Eisenchlorürlösung sich eigne, welche mittelst Essigsäure angesäuert sei, indem dann erst auf Zusatz einer Mineralsäure die Zersetzung der salpetersauren Salze erfolge.

---

[1]) Fres. anal. Chem. 19.
[2]) Gazz. chim. 1881. 267—274.

Die kritische Arbeit führte zuerst zur Reaktion der Überführung der Salpetersäure in Ammoniak.

Die Reduktion der Salpetersäure zu Ammoniak wurde mit frisch bereitetem 5 % Natriumamalgam auszuführen versucht, die Destillationsarbeit geschah notgedrungen längere Zeit, als frühere Erfahrungen dies feststellten, es konnten jedoch bei Beobachtung aller Cautelen nicht annähernd richtige Resultate erhalten werden. Die Reaktion auf salpetrige Säure in der Destillations-Flüssigkeit trat ebenso rasch, als deutlich ein, gleichviel ob eine oder mehrere Stunden, ob $^2/_3$ oder mehr als $^2/_3$ der Flüssigkeit abdestilliert wurden. Diese Erfahrungen, welche mit besagter Methode gemacht wurden, konnten nur dazu dienen, von der weiteren Prüfung derselben Umgang zu nehmen, gaben dagegen Veranlassung, andere Vorschläge zu prüfen, um die eventuelle Brauchbarkeit dieser kennen zu lernen. Und in dieser Richtung wurde die oben ebenfalls angedeutete Harcourths'che Methode zur Anwendung gezogen. Diese Methode gehört nun zu denjenigen, welche in kurzer Zeit kaum das richtige Resultat zu liefern imstande sind. Hat man jedoch genügende Zeit, so kann man sich ganz gut derselben bedienen, da die Resultate an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig lassen, namentlich wenn vor dem Beginne der Destillationsarbeit die Reaktion langsam verlief und eine längere Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur stattfand. Für etwas grössere Mengen von Salpetersäure scheint die Methode mehr geeignet zu sein, als für kleinere, indessen führt die An-

wendung derselben auch im letzteren Falle zu ganz schönen Resultaten. —

Von den zur Gruppe II gehörenden Modifikationen der Salpetersäurebestimmung durch Titration mit Indigo hat die Literatur einen nicht unbedeutenden Zuwachs an Vorschlägen zur praktischen Verwendung der Salpetersäurebestimmung speziell im Trinkwasser erfahren. Unstreitig gebührt dieser Methode der Vorzug vor anderen zu gleichem Zwecke bestimmten aus dem Grunde, als sie geeignet erscheint, sich über den Salpetersäuregehalt eines Wassers rasch zu orientieren. Es fragt sich jetzt nur, welche von den angegebenen Modifikationen die zweckmässigste ist. Und in dieser Hinsicht kann wohl behauptet werden, dass die Indigotitration in der Weise ausgeführt, wie sie von der freien Vereinigung der bayerischen Vertreter der angewandten Chemie für richtig befunden wurde, zu entschieden brauchbaren Resultaten führt. Diese Methode ist der oben beschriebene Dr. Mayrhofersche Vorschlag, dessen Resultate allerdings von der Gewandtheit des Analytikers abhängen. Bekanntlich werden die Resultate nur dann gut, wenn die Bedingungen (Verdünnung, Temperatur, Menge und Konzentration der Schwefelsäure etc.) im Verlaufe der Oxydation nur wenig von einander abweichen. So hebt Behring[1]) in dieser Beziehung insbesondere die Notwendigkeit einer Schwefelsäure von dem angegebenen spez. Gewichte 1,842 hervor; schon bei der Anwendung einer Säure, die das etwas niedrigere spez. Gewicht 1,823 besass, fand er die Methode unbrauchbar. Letztere Beobachtung konnte aber nach einer Reihe von Analysen nicht gemacht werden, wenn auch die Resultate etwas differierten, sobald die Schwefelsäure Wasser angezogen hatte. Wird die Indigotitration zur Bestimmung der Salpetersäure im Wasser benützt, so kann sie zu irrigen Resultaten führen, wenn eine

[1]) Pharm. Centralhalle 21, 272.

grössere Menge organischer Substanzen zugegen ist. Von deren Gegenwart überzeugt man sich aber durch die Bestimmung mit Chamäleon, und ist dann eine grössere Menge derselben vorhanden, so entfernt man letztere durch eine geeignete Oxydation mittelst Chamäleon. In diesem Falle werden dann die Resultate, wenn auch gerade nicht ganz genau, so doch entschieden brauchbar. —

Von den zur Gruppe III gehörenden Methoden, welche bestimmt sind, die Menge der Salpetersäure durch Verlust festzustellen — welche also nur auf dem Wege einer Schmelzoperation am besten zu erreichen ist — hatte ich vielfach im agrikultur-chemischen Laboratorium von Herrn Professor Dr. Dietrich in Marburg Gelegenheit, mich von der vorzüglichen Brauchbarkeit dieser Bestimmungsart zu überzeugen. Um beispielsweise die Menge der Salpetersäure in einem Chilisalpeter zu bestimmen, bedarf man einer guten Durchschnittsprobe, also einer etwas grösseren Menge, als zur Bestimmung der Salpetersäure nach anderen Methoden passend ist. Und dazu eignet sich vortrefflich der Reich'sche Vorschlag, der, wie bereits bemerkt, die Salpetersäure des zu untersuchenden salpetersauren Salzes durch Kieselsäure in der Rotglühhitze austreibt. Es wurden gewöhnlich 2 g des entwässerten Salpeters mit der 5 bis 6fachen Menge ausgeglühten Quarzpulvers im Platintiegel gemengt, ungefähr eine halbe Stunde geglüht, nach dem Erkalten gewogen, aus der Differenz die Salpetersäuremenge berechnet und die daraus berechnete Menge sodann auf wasserhaltige Substanz umgerechnet. —

Die letzte Gruppe der nach obiger Übersicht gegebenen Bestimmungsmethoden der Salpetersäure umfasst solche Methoden, welche sich entschieden als die geeignetsten zur Bestimmung der Salpetersäure namentlich in Wässern gezeigt haben. Ihre ausgedehnte praktische Verwendung erlangten sie dadurch, dass sie in verhältnismässig kurzer Zeit ein zufriedenstellendes Ergebnis liefern.

Die einzelnen Modifikationen dieser auf gleichem Prinzipe beruhenden Methoden erschienen durch die grösstenteils unpraktische Zusammenstellung des Apparates nötig. Dadurch hat sich auch der Gebrauch der für diese Bestimmungsart in Vorschlag gebrachten Modifikationen auf eine verhältnismässig geringe Anzahl beschränkt, zu welcher nun zunächst das Reichardt'sche Verfahren gehört. Dasselbe bildete schon mehrfach den Gegenstand einer näheren Prüfung. In dem einen Punkte dürften sämtliche Urteile übereinstimmend lauten, dass nämlich der Apparat unbequem zu handhaben ist. Die Ausführung bedarf, wie mit den meisten andern Apparaten, so auch hier, einer geübten Hand; sämmtliche Luft aus den einzelnen Teilen des Apparates, und speziell noch die im Kolben durch Wasserstoff, zu verdrängen, gelingt mit einiger Mühe, und so funktioniert also der Apparat, wenn alle Vorsichtsmassregeln zuvor getroffen wurden, in einer Weise, dass die Resultate auch brauchbar werden.

Wohl am meisten im Gebrauche dürfte das Schulze-Tiemann'sche Verfahren sein, weil dasselbe einerseits zu einem raschen und zuverlässigen Resultate führt, andererseits im Vergleiche zur eben besprochenen Methode die Aufmerksamkeit des Analytikers in geringerem Grade in Anspruch genommen ist. Mit jener Methode hat diese das gemein, dass durch die Gegenwart organischer Substanzen die Genauigkeit der Resultate nur wenig beeinträchtigt wird, und es kann wohl angenommen werden, dass dieses Verfahren noch allgemeinere Verwendung gefunden haben würde, wenn damit nicht einige unangenehme Arbeiten verbunden wären. Einmal ist es die Berechnung der Resultate, welche an Umständlichkeit nichts zu wünschen übrig lässt und dann ist das Aus- und Einbringen der graduierten Röhre in die Natronlauge auch nicht gerade eine angenehme Arbeit. Sind mehrere derartige Bestimmungen nacheinander auszuführen, so macht sich die Einwirkung der ziemlich starken Lauge

auf Haut und Nägel sehr unlieb fühlbar. Befindet man sich nun im Besitze eines zum Herausholen der mit Stickoxydgas gefüllten Röhre aus der Lauge eigens dazu gebogenen Glaslöffels, so wird dadurch dem erwähnten Übelstande bedeutend abgeholfen; immerhin aber kann die Röhre nicht gut bei vollständigem Luftabschluss wieder in die Lauge gebracht werden, ohne dass nicht die Finger mehr oder weniger in Mitleidenschaft gezogen werden. Diese Übelstände hat nun Wagner durch seinen oben erwähnten Salpetersäure-Bestimmungs-Apparat, und wie gleich nochmals darauf Bedacht genommen werden wird, in anerkennenswerter Weise beseitigt. Endlich konnte noch die Beobachtung gemacht werden, dass die Resultate verschieden ausfallen, wenn die Berechnung in verschiedener Zeitdauer erfolgt. Nachdem beispielsweise die Messröhre 20 Minuten unter Wasser sich befunden hatte, wurde an Salpetersäure 0,1003, nach Verlauf von weiteren 20 Minuten 0,0991 und eine Stunde später 0,0979 g pro Liter gefunden.

Wagner's Apparat giebt, wie ich bei allen meinen Versuchen Gelegenheit hatte, mich zu überzeugen, gute Resultate bei der Salpetersäurebestimmung in Chilisalpeter und salpeterhaltigen Düngergemischen. Hat man z. B. Salpetersuperphosphate, so ist vor allem Hauptbedingung, eine vorzügliche Durchschnittsprobe zu bekommen, die um so genauer ist, je mehr von der Probe aufgelöst wurde. Um daher die Salpetersäuremenge genau bestimmen zu können, bereitet Wagner einmal eine Normal-Salpeterlösung, welche im Liter genau 33 g reines salpetersaures Natrium enthält, dann eine im gleichen Gewichtsverhältnisse stehende Lösung der zu untersuchenden Düngermischung. In 10 cc der Normal-Salpeterlösung und in 10 cc der zu untersuchenden Salpeterlösung, oder in 10—30 cc des Filtrates der Düngerlösung (um mindestens 50 cc Stickoxydgas zu erhalten) wird je das Volumen Stickoxydgas bestimmt und sodann mit Hülfe

der Grandeau'schen Tabellen aus dem erhaltenen Stickoxydvolumen direkt der prozentische Stickstoffgehalt abgelesen. Hier ist also einmal die Berechnungsweise zum Unterschiede von der vorigen sehr einfach und dann macht sich die Natronlauge auch nicht fühlbar, weil sie durch Wasser ersetzt ist.

Der C. Böhmer'schen gewichtsanalytischen Bestimmung der Salpetersäure wurde viele Mühe zugewandt, ohne dass es möglich geworden war, zu befriedigenden Resultaten zu gelangen. Stets machte sich der Fehler bemerkbar, dass das Stickoxyd in der vollkommen luftfreien, dagegen sehr kohlensäurehaltigen Atmosphäre von der Natriumkarbonatlösung unter Bildung von salpetriger Säure teilweise zurückgehalten wurde. Es erscheint dies auch gut denkbar, wenn man die Thatsache berücksichtigt, dass das Stickoxyd in Wasser wenig löslich ist. Dass hierbei Verluste entstehen müssen, durch welche es in vielen Fällen unmöglich wird, kleinere Mengen von Salpetersäure genau zu bestimmen, liegt wohl klar auf der Hand. Daraus sollte man entnehmen, dass die Resultate stets zu niedrig ausfallen würden; bei Anwendung kleinerer Mengen von Salpetersäure jedoch fielen dieselben trotz Befolgung aller zur Ausführung der Bestimmung nötigen Vorsicht vielfach zu hoch aus und dessenungeachtet war noch Stickoxydgas in der Waschflüssigkeit. Es traten bei dieser Methode Erscheinungen zu Tage, welche eine Abänderung in den einzelnen Teilen des Apparates zur Folge haben mussten, und in dieser Richtung erschien es zunächst nötig, den langhalsigen Scheidetrichter durch eine unten zu einer langen Spitze ausgezogene Glasröhre zu ersetzen, welche durch einen mit Quetschhahn versehenen und gut schliessenden Gummischlauch mit einer in cc geteilten Röhre verbunden war. Der Verschluss wurde dadurch entschieden dichter, als es bei dem Scheidetrichter der Fall war; allein auch das genügte nicht für die Dauer, weil sich bald gezeigt hatte,

dass der dreifach durchbohrte Gummipfropf in kurzer Zeit überhaupt ganz unbrauchbar wurde. Dazu kommt noch dass eine sehr ungleichmässige Gasentwicklung stattfand, hervorgerufen durch das direkte Eintreten der Salzsäuredämpfe in die Sodalösung, wodurch mitunter die Kohlensäureentwicklung so heftig wurde, dass die Absorptionsflüssigkeit im Kugelapparate überspritzte. Um dieser lästigen Erscheinung entgegenzuarbeiten, wurde versuchsweise eine zweite Waschflasche mit wenig destilliertem Wasser vorgelegt, allein die Resultate konnten natürlich aus dem oben angeführten Grunde nicht besser werden, wenn dadurch auch eine gleichmässige Gasentwicklung vollkommen erreicht war.

Ganz denselben Schwierigkeiten in der Ausführung dieser Bestimmung begegnete seinerzeit Wilfarth, indem er sich ebenfalls genötigt sah, bei seinen letzten Bestimmungen zwischen dem Zersetzungskolben und dem Reagensrohre, welches das kohlensaure Natron enthält, ein zweites Rohr einzuschalten, um den grössten Teil der destillierenden Salzsäure aufzunehmen. Die grossen Verluste bei einigen seiner wenigen Versuche, die jedoch für ihn genügten, um von dieser Methode keinen weiteren Gebrauch zu machen, erklärte er sich aus der plötzlichen Gasentwicklung hervorgerufen, welche durch die eintretende Salzsäure in die Sodalösung entstand, wodurch möglicherweise Stickoxyd oder Wasser unabsorbiert durch die Apparate gelangten. Diese Möglichkeit ist durchaus nicht ausgeschlossen; der Hauptfehler, der der Böhmer'schen Methode zugrunde liegt, dürfte jedoch, wie bereits mitgeteilt, darin zu suchen sein, dass in der Weise, wie Böhmer die Bestimmung ausführt, es nicht möglich ist, das Stickoxyd ohne Verlust in die Chromsäure zu bringen. Ein mehr oder weniger grosser Teil derselben bleibt in dem Reagensrohre zurück, und dieser Verlust wurde auch durch die nach jedem Versuche vorgenommene Reaktion auf salpetrige Säure oft in einer Weise bestätigt, dass

dadurch die schlechten Resultate vollkommen ihre Erklärung gefunden hatten.

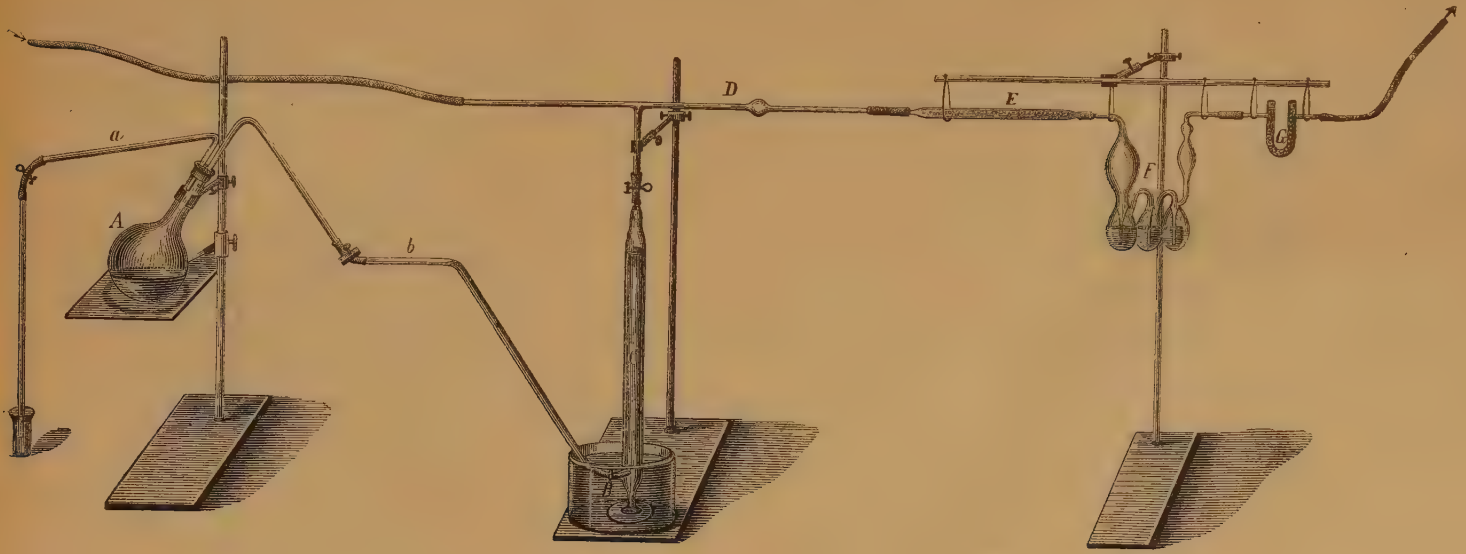
Die Benutzung von Wasserstoff an Stelle der Kohlensäure, durch welchen Gebrauch eine weitere Fehlerquelle der Methode nach der Ansicht von Wilfarth beseitigt werden könnte, hat sich als nicht zweckmässig gezeigt, die Resultate differierten im Gegenteil noch mehr.

Der Versuch mit Wasserstoff, wie überhaupt alle angegebenen Abänderungen der Böhmer'schen Methode, wurden gemacht, ehe ich Kenntnis von den Wilfarth'schen Arbeiten über Salpetersäurebestimmung hatte.

Unter den gedachten Verhältnissen erschien es wünschenswert, durch geeignete Zusammenstellung des Apparates eine Beseitigung jener Mängel anzustreben, und nachstehende Zeichnung möge daher dessen Einrichtung veranschaulichen:

(Siehe die Zeichnung auf umstehender Seite!)

Ein circa 120 cc fassender Kolben A wird mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen, in dessen Durchbohrungen sich zwei gebogene Röhren a und b mit dicker Wandung und engem Lumen befinden. Die Röhre a ragt etwa 3 cm unter dem Stopfen hervor, die Röhre b schneidet genau mit der unteren Fläche des Stopfens ab. Die beiden Röhren sind an den dunkler gezeichneten Stellen durch Kautschukschläuche mit gleichwandigen Glasröhren verbunden und an diesen Stellen durch Quetschhähne verschliessbar. Über das untere Ende der Röhre b ist ein Kautschukschlauch gezogen, um sie vor dem Zerbrechen zu schützen. Zu sämmtlichen Bestimmungen wurde ein Rundkolben oder ein Kolben benutzt, wie die Kjeldahl'sche Stickstoffbestimmung verlangt, da beide ein stärkeres Erhitzen gestatten und


a
A
b
D
E
F
G

dadurch auch bei vorsichtiger Handhabung die Gefahr des Zerspringens ausgeschlossen wird.

Das Übertreten des Gases ist manchmal mit einem Aufschäumen der Flüssigkeit im Kolben verbunden, wesshalb demselben zweckmässig eine schiefe Lage gegeben wird. Die durch einen gut schliessenden Gummischlauch zusammengefügten Glasröhren werden vorteilhaft mit Draht abgeschnürt und erst dann wieder auseinandergenommen, wenn der Gummischlauch durch einen neuen ersetzt werden muss.

B ist eine mit 20% ausgekochter Natronlauge gefüllte Glaswanne.

C ist eine 40 cm hohe, 9 cm im Umfange messende, mit Tubus und Fuss versehene Absorptionsröhre, welche oben durch einen mit einer Klemme versehenen Gummischlauch mit der ⌐förmigen Röhre D verbunden ist. Jene Röhre läuft nach oben konisch zu, so dass sie mit dem Durchmesser der Röhre D übereinstimmt.

D ist eine aus dicker Wandung und engem Lumen bestehende, ungefähr 40 cm lange Glasröhre, welche in der Mitte ein 6 cm langes Stück derselben Röhre angeschmolzen enthält. Der rechts liegende Teil dieser Röhre ist ungefähr gegen die Mitte hin zu einer kleinen Kugel aufgeblasen, um allenfalls mit übertretende Lauge aufzuhalten.

E ist eine ungefähr 20 cm lange, mit Chlorcalcium gefüllte und an beiden Enden etwas ausgezogene Glasröhre von der Stärke, jedoch nur halben Weite der Verbrennungsröhren, um die Austreibnng der Luft schneller zu ermöglichen.

F ist ein Geissler'scher, mit Chromsäurelösung gefüllter Absorptionsapparat, der gewählt wurde, weil er sicher absorbiert, indem das durchtretende Gas dreimal hintereinander mit frischer Absorptionsflüssigkeit in Be-

rührung kommt. Derselbe hat ferner die Annehmlichkeit, auf dem Arbeitstische oder der Wage frei und ohne Unterstützung zu stehen. Die Chromsäurelösung wird jedesmal frisch bereitet und zwar durch Auflösen von soviel Chromsäure in 12% Salpertersäure, dass die Lösung eine vollkommen gesättigte und zum Füllen des Apparates gerade ausreichend ist. Diese Lösung kann dann zu mehr als einem Versuche benutzt werden, wenn die Gasmengen, welche zur Absorption gelangten, nicht zu bedeutend waren.

G ist eine kleine U-förmige, mit Chlorcalcium gefüllte Röhre.

C und D werden in der Weise mit einander verbunden, dass das angeschmolzene Röhrenstück von D nur zum dritten Teile mit dem Gummischlauche bedeckt wird, um die aufsteigende Lauge genau beobachten zu können. Auch da ist das Abschnüren des Schlauches mit Draht sehr angezeigt, da der Verschluss ein vollkommen dichter sein muss.

Behufs Füllung der Röhre C stellt man dieselbe in die Natronlauge der Glaswanne B, befestigt den Cylinder oben an dem angeschmolzenen Teil der Röhre D mit Hülfe eines Stativs, verschliesst einen Teil der Röhre mit dem Schlauch des Kohlensäureapparates und den gegenüberliegenden Teil mit dem des Aspirators. Dieser wird geöffnet, wodurch die Lauge leicht aufsteigt. Ist dieselbe oberhalb dem Gummischlauche angelangt, so wird sofort durch den Quetschhahn abgesperrt, der Aspirator entfernt und nun durch einen leichten Druck am Quetschhahn die Lauge aus dem angeschmolzenen Röhrenteile zu beseitigen gesucht. Das kann allerdings nicht so genau beobachtet werden, da der Gummischlauch ein Drittel der Röhre bedeckt. Indessen gewinnt man alsbald so viel Übung, dass die geringe Menge Lauge auf genannte Art leicht verdrängt werden kann. Wenn noch Lauge in dem Röhrenstück sich befände, so könnte bei Bestimmung kleiner Mengen von Salpetersäure dadurch

ein kleiner Fehler entstehen, dass möglicher Weise Spuren von Gas zurückgehalten werden. Sollte diese Befürchtung vorhanden sein, so hat man nach Füllung des Cylinders C mit Lauge die Röhre D aus dem Gummischlauche herauszunehmen, letzteren mit Filtrierpapier zu reinigen und dann von neuem zu verschliessen. Diese Manipulation ist jedoch in den allerwenigsten Fällen und nur bei ganz exakten Analysen notwendig.

Ferner gebraucht man eine vollkommen säurefreie, neutrale Eisenchlorürlösung und konzentrierte Salzsäure. Die Lösung stellt man am besten so dar, dass man ungefähr 100—200 cc Salzsäure in einer geräumigen Porzellanschale über der Flamme erwärmt und portionenweise so lange Eisenpulver einträgt, als noch Gasentwicklung stattfindet. Nach erfolgter Salzausscheidung wird mit so viel Wasser verdünnt, als zur Auflösung nötig ist, diese Lösung dann zum Erhitzen gebracht, und wenn jetzt keine Wasserstoffentwicklung mehr auftritt, die unfiltrierte Lösung in einem Kolben, in den man noch etwas Eisenpulver gegeben hat, aufbewahrt. Für jeden Versuch wird dann die nötige Menge Eisenchlorürlösung abfiltriert.

Bei diesem Versuche kommt es vor allem darauf an, jede Luft, Sauerstoff, aus allen Teilen des Apparates zu verdrängen. Mit Hülfe eines mässigen, luftfreien Kohlensäurestroms entfernt man die Luft aus der Röhre D, den Absorptionsgefässen, sowie aus dem Gummischlauche, welcher die letzte Chlorcalciumröhre mit dem Aspirator verbindet. Aus letzterem lässt man das Wasser tropfenweise abfliessen und saugt dadurch die Kohlensäure direkt in den oberen Teil des Aspirators. Diese Arbeit beginnt man zu gleicher Zeit, als das Abdampfen des Wassers im Kolben A vor sich geht, um sicher zu sein, dass alle Luft durch Kohlensäure verdrängt ist, wenn zuletzt das über Natronlauge aufgefangene Stickoxydgas durch Öffnen des Quetschhahns in die Chromsäurelösung übergeleitet wird.

Zu erwähnen ist noch, dass eine zuverlässige und nachhaltige Regulierung des Gasstroms sich durch gläserne Schlüsselhähne allein nicht gut erreichen lässt. Desshalb empfiehlt es sich, diese Regulierung durch eingeschaltete Schraubenquetschhähne vorzunehmen und dabei die Schlüsselhähne gänzlich zu öffnen.

Diese Arbeiten kommen in Betracht bei der Bestimmung sowohl der Salpeter- als salpetrigen Säure oder beider zusammen.

Bestimmung der Salpetersäure.

250—500 cc des zu prüfenden Wassers werden in einer Schale vorsichtig bis auf ein geringes Volumen eingedampft und in den Kolben unter Nachwaschen des Filters mit heissem Wasser hineinfiltriert. Das Filtrat wird in ähnlicher Weise im Kolben weiter eingedampft, wobei zu berücksichtigen ist, dass auch hier alle Luft aus dem Kolben und den beiden Glasröhren entfernt werden muss, was keineswegs Schwierigkeiten unterliegt, wenn Glasröhren von oben beschriebener Art verwendet wurden und das Wasser im Kolben sehr stark kochte. Der Kolben von bezeichneter Art kann mit sehr starker Flamme erhitzt werden, ohne dass die Gefahr des Zerspringens zu befürchten wäre, so dass also die Luft in kurzer Zeit entfernt ist. Man wird daher, sobald das Wasser einmal kocht und der grösste Teil der Luft aus den beiden Glasröhren ausgetrieben ist, den Quetschhahn bei a schliessen, um die Verdrängung der noch restierenden Luft aus Röhre b zu beschleunigen. Das Entweichen von Wasserdampf aus dieser Röhre zeigt an, dass sie luftleer ist, worauf man dieselbe unter die Sperrflüssigkeit bringt. Nun schliesst man bei b und öffnet bei a, um dieselbe Manipulation vorzunehmen. Inzwischen bringt man die unter Lauge befindliche Röhre vorsichtig in den Tubus der Röhre C. Entweicht Wasserdampf durch die Röhre a, so wird diese in die Eisenchlorürlösung gestellt, der Quetschhahn geschlossen und

die Flamme entfernt. In wenigen Augenblicken entsteht ein Vakuum im Kolben, welches am besten durch gelinden Druck am Quetschhahn a daran erkannt wird, dass die Flüssigkeit in den Kolben eintritt. Man lässt gegen 20 cc von der Eisenchlorürlösung einfliessen, wobei Rücksicht darauf zu nehmen ist, dass die Röhre stets unter die Lösung taucht. An Stelle der Eisenchlorürlösung wird jetzt etwas vorsichtig ein Gefäss mit konzentrierter Salzsäure gesetzt, von der man einige Cc einfliessen lässt; darin bleibt auch die Röhre bis zum Schlusse der Bestimmung. Nun beginnt das Erwärmen der Kolbenflüssigkeit bei verschlossenen Hähnen so lange, bis durch den Druck im Kolben die Salzsäure in dem oberen Teile der Röhre a, welche stets mit der Säure gefüllt bleiben muss, bei vorsichtigem Öffnen des Quetschhahns zurückgedrängt wird. Sobald diese Beobachtung gemacht wurde, wird sofort wieder bei a geschlossen und ist gleichzeitig der Zeitpunkt für das Öffnen bei b und den Beginn des übertretenden Stickoxydgases gekommen. Bei kräftigem Feuer dampft man so lange ab, bis alles Stickoxyd ausgetrieben ist, d. h. bis eine vollständige Verdichtung der in die Gasleitungsröhre eintretenden Dämpfe stattgefunden hat. Man schliesst sodann bei b, entfernt die Flamme und öffnet bei a, um ein Platzen des Kolbens zu verhindern, das eintreten könnte, wenn fast bis zur Trockne eingedampft worden wäre. Nun wird die Röhre langsam aus dem Tubus herausgenommen, der Schraubenquetschhahn unterhalb dem Aspirator weiter geöffnet, die Kohlensäureentwicklung dagegen auf ein Minimum abgesperrt. Dadurch wird das Stickoxydgas bei langsamem Öffnen des Quetschhahns oberhalb der Röhre C, am besten mit kurzen Unterbrechungen, ganz leicht in die Chromsäurelösung übergeführt und hier absorbiert, beziehungsweise oxydiert. Wenn so die aufsteigende Lauge den Röhrenteil D vollständig ausgefüllt hat, wird der an demselben befindliche Quetschhahn sofort ganz und der unten am Aspirator

sitzende fast ganz geschlossen. Man lässt noch einige Minuten einen schwachen Kohlensäurestrom durchgehen und hierauf nach sehr langsamer Entfernung des Kohlensäureschlauches einen gemässigten Luftstrom. Aus der Gewichtszunahme des Chromsäureapparates + Chlorcalcium × 1,8 ergiebt sich die Menge Salpetersäureanhydrit. Die Lauge in der Röhre C strömt in dem Masse nach, als Stickoxyd übergeht, wenn das Wasser in entsprechender Menge aus dem Aspirator abläuft, dieser hoch genug gestellt und überall fester Verschluss vorhanden ist. Für die weiteren Versuche sucht man die Lauge in dem Röhrenteile D in der früher besagten Weise zu beseitigen und nach wenigen Minuten ist so die ganze Vorbereitung für den nächsten Versuch beendet.

Die Resultate fallen bei grösseren und kleineren Mengen von Salpetersäure ganz genau aus, wenn die Wägungen richtig gemacht wurden, die Chromsäurelösung noch absorptionsfähig war und während der Bestimmung in keiner Weise eine Unterbrechung, welche durch irgend einen undichten Verschluss veranlasst wurde, stattfand.

Resultate der Versuche

über die Bestimmung

der

Salpetersäure.

Resultate von Versuchen, mit reinen Salpeterlösungen ausgeführt:

Verwendeter Salpeter	Gefundener Salpeter	Verlust	Verlust in Prozenten der verwendeten Menge	Bemerkungen
0,06	0,02	0,04	— 66,6	Schulzes Ammoniak-Methode
0,15	0,08	0,07	— 46,6	
0,20	0,16	0,04	— 20,0	
0,05	0,047	0,003	6	Harcourt'sche Methode
0,10	0,096	0,004	4	
0,15	0,1462	0,0038	2,5	
0,18	0,1755	0,0045	2,5	
0,20	0,1950	0,005	2,5	
0,03	0,027	0,003	10	Reichardt'sche Methode
0,04	0,0359	0,0041	10,2	
0,08	0,0735	0,0065	8,1	
0,12	0,1142	0,0058	4,8	
0,14	0,1344	0,0056	4	
0,16	0,1552	0,0048	3	
0,20	0,195	0,005	2,5	
0,0603	0,0597	0,0006	0,9	Schulze-Tiemann'sche Methode
0,064	0,063	0,001	1,5	
0,0645	0,0635	0,001	1,5	
0,0752	0,0743	0,0009	1,1	
0,0785	0,0765	0,002	2,5	
0,083	0,08	0,003	3,6	
0,0865	0,0845	0,002	2,3	
0,0945	0,093	0,0015	1,5	

Verwendeter Salpeter	Gefundener Salpeter	Verlust	Verlust in Prozenten der verwendeten Menge	Bemerkungen
0,0991	0,0976	0,0015	1,5	
0,106	0,1051	0,0009	0,8	
0,118	0,117	0,001	0,8	
0,126	0,1251	0,0009	0,7	Schulze-Tiemann'sche Methode
0,140	0,138	0,002	1,4	
0,156	0,1545	0,0015	0,9	
0,162	0,1605	0,0015	0,9	
0,048	0,060	0,012	+ 25	
0,0625	0,0693	0,0068	+ 10,8	
0,1	0,110	0,01	+ 10	
0,1	0,109	0,009	+ 9	
0,1	0,107	0,007	+ 7	
0,1	0,112	0,012	+ 12	
0,1	0,109	0,009	+ 9	Böhmer'scheMethode.
0,1	0,106	0,006	+ 6	Von 65 Analysen die
0,1	0,1095	0,0095	+ 9,5	besten.
0,1	0,118	0,018	+ 18	
0,1	0,109	0,009	+ 9	
0,1	0,1095	0,0095	+ 9,5	
0,1759	0,1672	0,0087	— 4,9	
0,235	0,2286	0,0064	— 2,7	
0,384	0,3741	0,0099	— 2,5	
0,015	0,0148	0,0002	1,3	
0,02	0,0198	0,0002	1	
0,02	0,02	0,0000	0	
0,03	0,0293	0,0007	2,3	
0,04	0,04	0,0000	0	
0,05	0,0496	0,0004	0,8	
0,06	0,0596	0,0004	0,6	
0,08	0,0798	0,0002	0,2	
0,09	0,0897	0,0003	0,3	Abgeänderte
0,134	0,1336	0,0004	0,2	Böhmer'sche Methode
0,1533	0,1532	0,0001	0,06	
0,1623	0,1619	0,0004	0,2	
0,1735	0,1733	0,0002	0,1	
0,177	0,1764	0,0006	0,3	
0,185	0,1843	0,0007	0,3	
0,1927	0,1915	0,0012	0,6	
0,1965	0,1958	0,0007	0,3	
0,205	0,2043	0,0007	0,3	

Resultate der Salpetersäurebestimmung in Wässern aus verschiedenen Hofbrunnen der Stadt nach der abgeänderten Böhmer'schen- und Indigo-Methode und bei wiederholter Bestimmung auf Zusatz von wenig Chlorammonium.

N_2O_5 im Liter

	Abgeänderte Böhmersche Methode	Indigo	Abgeänderte Böhmersche Methode mit Chlorammonium	Indigo mit Chlorammonium	Differenzen: Abgeänderte Böhmersche Methode	Differenzen: Indigo	Differenzen: Abgeänderte Böhmersche Methode mit Chlorammonium	Differenzen: Indigo mit Chlorammonium	Differenzen in Prozenten: Abgeänderte Böhmersche Methode	Differenzen in Prozenten: Indigo	Differenzen in Prozenten: Abgeänderte Böhmersche Methode mit Chlorammonium	Differenzen in Prozenten: Indigo mit Chlorammonium
Demmler, obere Karlstrasse . .	0,196	0,220	0,194	0,233	0	0,024	0,002	0,013	0	12,3	1,0	5,9
Richter, „ „ . .	0,118	0,137	0,118	0,160	0	0,019	0,000	0,023	0	16,1	0	16,7
Moersberger, „ „ . .	0,155	0,175	0,154	0,202	0	0,020	0,001	0,027	0	19,3	0,6	15,4
Thaler, „ „ . .	0,318	0,346	0,316	0,372	0	0,028	0,002	0,026	0	8,8	0,6	7,5
Weidner, „ „ . .	0,351	0,370	0,349	0,402	0	0,019	0,002	0,032	0	5,4	0,5	8,6
Kleinkinderschule, obere Karlstr.	0,036	0,04	0,035	0,046	0	0,004	0,001	0,006	0	12,9	2,8	15
Hartmann, obere Karlstrasse . .	0,066	0,072	0,066	0,0806	0	0,006	0,000	0,0086	0	9,0	0	11,9
Fürst, Apfelgasse	0,234	0,253	0,232	0,274	0	0,019	0,002	0,021	0	8,1	0,8	8,3
Hartmann, Fahrstrasse	0,045	0,048	0,045	0,052	0	0,003	0,000	0,004	0	6,4	0	8,3
Hertlein, „	0,208	0,229	0,206	0,241	0	0,021	0,002	0,012	0	10,0	0,9	5,2
Vöhmels Institut, Friedrichstrasse	0,058	0,067	0,057	0,074	0	0,009	0,001	0,007	0	15,5	1,7	10,4
Haussner, Friedrichstrasse . . .	0,059	0,068	0,059	0,075	0	0,009	0,000	0,007	0	15,2	0	10,2
Greilenstein, „ . . .	0,081	0,091	0,080	0,101	0	0,010	0,001	0,011	0	12,3	1,2	12,0
Cazalet, „ . . .	0,095	0,104	0,094	0,117	0	0,009	0,001	0,013	0	9,4	1,0	12,5
Hertling, „ . . .	0,093	0,102	0,0928	0,114	0	0,009	0,0002	0,012	0	9,6	0,2	11,7

Resultate mit Wässern aus verschiedenen Brunnen der Stadt Erlangen nach den drei Methoden: Indigo, Schulze, abgeänderte Böhmer'sche Methode.

N_2O_5 im Liter

	Abgeänderte Böhmersche Methode	Schulze-Tiemann	Indigo	Differenzen: Abgeänderte Böhmersche Methode	Differenzen: Schulze-Tiemann	Differenzen: Indigo	Differenzen in Prozenten: Abgeänderte Böhmersche Methode	Differenzen in Prozenten: Schulze-Tiemann	Differenzen in Prozenten: Indigo
Aus dem Institute	0,215	0,212	0,223	0	0,003	0,008	0	1,3	3,7
Aus dem Brunnen bei Witzel	0,1841	0,182	0,1861	0	0,0021	0,002	0	1,1	1,0
Aus dem Laboratoriumshofe	0,1095	0,108	0,119	0	0,0015	0,0095	0	1,3	8,6
Aus der Spitalstrasse (Müller- und Spitalstrasse)	0,265	0,256	0,306	0	0,009	0,041	0	3,3	15,4
Aus dem Brunnen bei Falkeisen (am Schlossplatz)	0,265	0,256	0,304	0	0,009	0,039	0	3,3	14,7
„ „ Hofbrunnen, Spitalstrasse 8	0,408	0,399	0,427	0	0,009	0,019	0	2,2	4,6
„ „ Brunnen vor dem Bezirksamte	0,105	0,101	0,113	0	0,004	0,008	0	3,8	7,5
„ der Regnitz	0,0018	0,0017	0,002	0	0,0001	0,0002	0	5,5	11,1

Nach diesen drei Methoden wurden eine Salpetersäurebestimmung in einem Wasser von bekanntem Salpetersäuregehalte, dem künstliche Zusätze von Chlorammonium und Jauche gemacht waren, ausgeführt und folgende Resultate erhalten:

N_2O_5 im Liter

	rein	mit Chlorammon	mit Jauche	Differenzen: rein	Differenzen: mit Chlorammon	Differenzen: mit Jauche	Differenzen in Prozenten: rein	Differenzen in Prozenten: mit Chlorammon	Differenzen in Prozenten: mit Jauche
Abgeänderte Böhmersche Methode	0,1095	0,109	0,109	0	0,0005	0,0005	0	0,4	0,4
Schulze-Tiemann	0,108	0,105	0,103	0	0,003	0,005	0	2,7	4,6
Indigo	0,119	0,139	0,158	0	0,02	0,039	0	16,8	32,7

Das abgeänderte Böhmer'sche Verfahren benützt daher:

1) an Stelle einer Sodalösung enthaltenden Vorlage einen mit Natronlauge gefüllten Cylinder zum Auffangen des Stickoxydgases und der Salzsäuredämpfe;

2) zum Füllen des Cylinders mit Lauge einen Aspirator, so dass das Arbeiten mit Lauge in diesem Falle gar keine Unannehmlichkeiten mit sich bringt;

3) zum Überleiten des Stickoxydgases in die Chromsäurelösung den am Cylinder befindlichen Quetschhahn;

4) zur Absorption des Gases den Geisslerschen Absorptionsapparat;

5) zur Austreibung der Luft aus den Trockenröhren und dem Absorptionsapparate einen gemässigten, luftfreien Kohlensäurestrom;

6) durchgehends dickwandige Glasröhren mit engem Lumen, um die Verdrängung der Luft in möglichst kurzer Zeit und sicher zu erreichen;

7) zum Zwecke eines vollsändigen Luftabschlusses während der Ausführung der Bestimmung in Verbindung der letzten Chlorcalciumröhre mit dem Aspirator durch einen Gummischlauch — diese Vorsichtsmassregel hat sich zur Bestimmung namentlich kleiner Mengen von Salpetersäure als unbedingte Notwendigkeit erwiesen;

8) als Entwicklungskolben einen Rundkolben vom besten böhmischen Glase.

Bestimmung der salpetrigen Säure:

Wie aus den Literaturstudien über Bestimmung der salpetrigen Säure entnommen werden konnte, ist die Anzahl der einigermassen brauchbaren Bestimmungsmethoden dieser Säure nicht sehr gross. Im Gebrauche stehen folgende Methoden:

1) Die auf Färbung durch Jodamylum beruhende, vergleichend kolorimetrische von H. Trommsdorff;

2) Die auf Oxydation der salpetrigen Säure zu Salpetersäure durch Kaliumpermanganat sich gründende und zwar das von W. Kubel verbesserte Verfahren, das speziell für Trinkwasser-Untersuchung bearbeitet wurde.

Beide Methodeu entbehren der Genauigkeit, wie überhaupt alle diese Methoden, welche sich auf die Reduktionswirkung der salpetrigen Säure gründen, den Übelstand haben, dass letztere im freien Zustande vorhanden sein muss, was immer Anlass zu Verlusten giebt.

3) Die ebenfalls im ersten Teile dieser Arbeit näher beschriebene Methode von J. Lang, welcher die Oxydationswirkung der Säure zu gleichem Zwecke benutzte. Die Methode scheint aber aus dem Grunde keinen grossen praktischen Wert repräsentiert zu haben, als sie keine Verwendung finden konnte zur Bestimmung der salpetrigen Säure, wenn gleichzeitig salpetersaure Salze vorhanden waren. Dieser Umstand ist es überhaupt, welcher die sämmtlichen Methoden, die in dieser Richtung bereits in Vorschlag gebracht wurden, mehr oder weniger als unbrauchbar erscheinen liess.

Der bereits mitgeteilte Vorschlag von A. Piccini, zur Trennung dieser beiden Säuren eine neutrale, sowie eine solche Eisenchlorürlösung zu verwenden, welche mittelst Essigsäure angesäuert ist, scheint gar nicht beachtet worden zu sein, obgleich er sich noch dahin ausgesprochen hat, dass die Zersetzung der salpetersauren Salze dann erst auf Zusatz einer Mineralsäure erfolgt. Eine Reihe von Versuchen bestätigte auch die Thatsache, dass die Trennung dieser beiden Säuren allerdings nicht sicher durch eine mit Essigsäure angesäuerte Eisenoxydullösung, dagegen aber durch eine vollkommen säurefreie, also neutrale Eisenchlorürlösuug möglich ist und zwar in einer Weisse, dass die Resultate in hohem Grade zufriedenstellend ausfallen. Die auf genanntem Prinzipe beruhende Bestimmung der salpetrigen Säure lässt sich mit Hülfe des oben abgebildeten Apparates ganz gut ausführen und

dabei gilt im allgemeinen das über Salpetersäurebestimmung Gesagte. Einige Vorsichtsmassregeln sind jedoch zu beachten, welche im folgenden mitgeteilt werden:

Ist die Ausführung soweit vorgeschritten, dass die Eisenchlorürlösung in den Kolben eintreten kann, so bemerkt man, dass die ersten Tropfen dieser Lösung eine lebhafte Gasentwicklung hervorrufen, durch welche die Eisenchlorürlösung zurückgedrängt wird. Um nun in letzterem Falle einem Gasverluste, der offenbar entstehen müsste, vorzubeugen, wird beim Auftreten dieser Erscheinung sofort abgeschlossen und jetzt von neuem so lange gewartet, bis das Vakuum, das am sichersten in der oben besprochenen Weise erkannt wird, sich gebildet hat. Die noch fehlende Eisenchlorürmenge tritt jetzt meistens ohne Hindernis ein. Im anderen Falle muss jedoch letztere Arbeit wiederholt werden, weil zum glatten Verlaufe der Reaktion ein Überschuss von Eisenchlorür notwendig ist. Wenn so die nötige Menge desselben im Kolben enthalten ist, wird erhitzt und der Druck in diesem dadurch kontroliert, dass der Quetschhahn a vorsichtig geöffnet wird. Hier ist nun das Übertreten des Stickoxyds in die Natronlauge meist mit einem Aufschäumen der Flüssigkeit im Kolben verbunden. Durch momentane Entfernung der Flamme und im schlimmsten Falle noch durch ein- oder zweimaliges rasches Schliessen wird jede Gefahr eines Übersteigens der Flüssigkeit aus dem Kolben in wenigen Augenblicken beseitigt, jedoch muss dann, um das entgegengesetzte Zurücksteigen der Natronlauge in den Kolben zu verhindern, sofort wieder kräftig erhitzt werden, bis die Gasentwicklung aufgehört, d. h. bis durch das Ausströmen der kondensierten Dämpfe, welches durch das knatternde Geräusch genügend angezeigt wird, das Ende dieser Gasentwicklung sich eingestellt hat.

Wenn die Bestimmung der salpetrigen Säure in einem durch Hitze zersetzbaren salpetrigsauren Salze (z. B. Silber-

nitrit) vorgenommen wird, so darf natürlich das Abdampfen im Kolben nicht beliebig lang fortgesetzt werden. Es empfiehlt sich daher, in der Weise vorzugehen, dass nach Austreibung der Luft aus jedem Glasrohre sofort abgeschlossen und dann in der üblichen Weise die Bestimmung ausgeführt wird; auf diese Art bekam ich stets sehr gute Resultate.

Die Berechnung ist einfach:

Bei Anwendung von $AgNO_2$: Gewichtszunahme $\times$ 5,13 = gefundene M. $AgNO_2$.

Bei Anwendung von Wasser: Gewichtszunahme $\times$ 1,26 = gefundene M. N_2O_3.

Hat die Bestimmung der salpetrigen Säure neben Salpetersäure zu geschehen, so bietet dieselbe keine Schwierigkeit, wenn die schon oben erwähnte Thatsache berücksichtigt wird, dass eine vollkommen neutrale Eisenchlorürlösung nur die salpetrige Säure und erst auf Zusatz einer Säure dann die Salpetersäure, beide unter Entbindung von Stickoxyd, frei macht. Es dürfte jedoch auch hier angezeigt sein, auf einige Beobachtungen, welche nach einer Reihe von Analysen gemacht wurden, aufmerksam zu machen. Zunächst sei erwähnt, dass diese beiden Säuren sich natürlich nicht in einer Lösung zusammen bestimmen lassen, wenn nur Spuren von salpetriger-, dagegen viel Salpetersäure vorliegen. In diesem Falle braucht man eben zur Bestimmung der ersteren mehrere Liter Wasser, zu der der letzteren dagegen nur 250 cc desselben, und so lässt sich nur der Weg, die Bestimmung getrennt auszuführen, betreten. Enthält aber ein Wasser neben Salpetersäure etwas grössere Mengen von salpetriger Säure, worüber ein qualitativer Versuch rasch entscheidet, so dampft man 500 cc desselben im Wasserbade nahezu bis zur Trockne ein, filtriert diese Menge in den Zersetzungskolben, dampft hier nochmals weiter ein und verwendet eine für beide Bestimmungen genügende Quantität Eisenchlorürlösung (20 cc). Die Stickoxydent-

wicklung der salpetrigen Säure ist beendet, sobald das knatternde Geräusch vernommen wird, und dasselbe tritt im gegebenen Falle meistens sehr bald auf. Es wird also sofort geschlossen, die Flamme entfernt und das Vakuum abgewartet. Man lässt 5—10 cc Salzsäure einfliessen und nun kann der Kolben vorübergehend unberücksichtigt bleiben. Das über Natronlauge aufgefangene Gas wird jetzt in der bekannten Weise in die Chromsäurelösung übergeführt, der Apparat sammt dem Chlorcalciumrohre nach den vorausgegangenen Arbeiten dann zur Wägung gebracht und jetzt wieder eingesetzt. Damit ist auch die Vorbereitung für die Salpetersäurebestimmung fertig; man leitet genügend Kohlensäure zur Vertreibung der Luft aus allen Teilen des Apparates durch und beginnt von neuem das Erwärmen der Kolbenflüssigkeit.

Es dürfte nicht überflüssig sein, hier nochmals daran zu erinnern, dass vor Beginn der Salpetersäurebestimmung die Natronlauge in der Röhre D beseitigt werden muss.

An Stelle der gewichtsanalytischen Bestimmung dieser beiden Säuren kann auch das Verfahren von Schulze-Tiemann in brauchbarer Weise zur Anwendung gebracht werden. Es sind dann zwei graduierte Röhren erforderlich, und zwar zur Bestimmung der salpetrigen Säure eine nur 25 cc- und zur Bestimmung der Salpetersäure eine 100 cc fassende. Wenn daher beide Bestimmungen in einem Wasser neben einander auszuführen sind, so wird zuerst die kürzere Röhre zum Auffangen des aus der salpetrigen Säure entwickelten Stichoxydgases, und hierauf nach dem Zufliessenlassen von wenig Salzsäure zu der Kolbenflüssigkeit die für die Salpetersäure bestimmte längere Röhre vorgelegt. Erstere wird sofort in das mit Wasser gefüllte cylindrische Gefäss und in gleicher Weise dann die zweite mit Gas gefüllte in dasselbe Gefäss gesetzt, so dass beide Röhren dem gleichen Barometerstande und gleicher Temperatur ausgesetzt sind. Nach einiger Zeit wird das Gasvolumen in beiden Röhren abgelesen,

je die Anzahl der cc Stickoxydgases notiert und in Rechnung gestellt.

Angenommen 750 cc Wasser würden bei 750 mm Bar. und 16 °C 4 cc Gas in der kürzeren und 10 cc desselben in der längeren Röhre ergeben haben, so wäre die Berechnung folgende:

$$\frac{14\,(750-13{,}5)\,273}{760\,(273+16)} = 12{,}81 \text{ cc} \times 2{,}413$$
$$= 0{,}0309\ N_2O_5$$
$$= 0{,}0412\ N_2O_5 \text{ im Liter}$$

14 cc NO: 0,0412 N_2O_5 = 4 cc NO : X
$$= 0{,}0117\ N_2O_5$$
$$= 0{,}00823\ N_2O_3 \text{ im Liter.}$$

Oder in 100,000 Tl. Wasser sind enthalten:
2,95 Tl N_2O_5
0,82 Tl N_2O_3.

Wie bei der Einwirkung von Eisenchlorür und Salzsäure auf ein salpetersaures Salz sich Stickoxyd entwickelt, so konnte auch angenommen werden, dass das bei der Einwirkung von Eisenchlorür allein auf ein salpetrigsaures Salz entwickelte Gas nur Stickoxyd sei. Die Farblosigkeit des Gases sprach ja auch vollkommen für diese Annahme, dennoch aber wurde nicht unterlassen, darauf zu prüfen, ob dem Stickoxyd nicht eine kleine Menge salpetrige Säure beigemengt war. Im letzteren Falle hätte nun allerdings in dem über Natronlauge aufgefangenen Gase die salpetrige Säure nicht mehr nachgewiesen werden können, weil sie von dem Alkali unter Bildung von salpetrigsaurem Alkali absorbiert worden wäre. Es musste daher behufs Analysierung ein Verfahren eingeschlagen werden, nach welchem das Gas direkt in die zweckmässigsten Absorptionsflüssigkeiten gelangen konnte. Als solche waren zur Entscheidung der Frage das Eisenchlorür und konzentrierte Schwefelsäure geeignet. Ersteres Reagens wurde gewählt, um zu sehen, mit welcher Heftigkeit und

unter welcher Farbenerscheinung die Absorption vor sich ging, da bekanntlich beide Gase von einem Eisenoxydulsalz absorbiert werden. Der Apparat dazu wurde sehr einfach konstruiert: In einem Kolben befand sich ein dreifach durchbohrter Kork, in dessen einer Öffnung ein bis an den Boden reichendes Röhrchen steckte, das mit dem Kohlensäure-Entwicklungs-Apparate in Verbindung stand. Die zweite Öffnung verschloss ebenfalls eine Glasröhre, welche durch mit einer Klemme versehenen Gummischlauch mit einer etwas weiteren Glasröhre verbunden war, welch' letztere zur Einführung der Eisenchlorürlösung gedient hatte, und die dritte ein rechtwinklig gebogenes Rohr, das dicht unter dem Korke abschnitt. Dieser Kolben wurde mit 2 U-förmigen Vorlagen verbunden, in deren einer konzentrierte Schwefelsäure, in der andern die Eisenchlorürlösung sich befand. Es wurde also alle Luft durch Kohlensäure erst ausgetrieben und dann die Eisenchlorürlösung dazu gegeben. Die Reaktion verlief ganz glatt und ergab, dass keine Spur von salpetriger Säure zugegen war. Diese müsste ja von konzentrierter Schwefelsäure absorbiert worden sein, da letztere ein vorzügliches Lösungsmittel für jene ist und damit zu der Verbindung $NO.H.SO_4$, der sogenannten nitrosen Schwefelsäure, zusammentritt, während Stickoxyd, zu den schwierig absorbierbaren Gasen gehörend, von Schwefelsäure nicht aufgenommen wird.

Daraus ergiebt sich, dass sowohl bei der Bestimmung der salpetrigen- als Salpetersäure Stickoxyd frei wird und als solches zur Absorption in die Chromsäurelösung gelangt. Ohne ein energisches Oxydationsmittel, wie im vorliegenden Falle die Chromsäure darstellt, könnte eine Absorption aus dem soeben angeführten Grunde nicht möglich sein. Wird aber dem Stickoxydgas bei Gegenwart einer Säure Gelegenheit gegeben, mit Sauerstoff zusammenzutreffen, so findet die Absorption, bez. Oxydation augenblicklich statt. Daraus erklärt sich auch, dass die

Chromsäurelösung um so öfters benutzt werden kann und um so zweckmässiger erscheint, je stärker die Konzentration derselben ist. Die Oxydation des Stickoxydgases findet daher in der Weise statt, dass auf Kosten des Sauerstoffs der Chromsäure Salpetersäure gebildet wird nach der Gleichung:

$$2\,NO + 2\,CrO_3 + H_2O = Cr_2O_3 + 2\,NO_3H.$$

Beobachtet man die Reaktion, welche erfolgt, wenn Silbernitrit mit überschüssigem Eisenchlorür in der Kälte zusammengebracht wird, so bemerkt man die Abscheidung von Chlorsilber. Filtriert man dasselbe ab, so lässt das Filtrat momentan keinen Geruch nach Untersalpetersäure wahrnehmen, wohl aber sofort beim Erwärmen unter gleichzeitiger Ausscheidung von Eisenoxyd und Bildung von Salzsäure. Dieses merkwürdige Verhalten der Eisenoxydulsalze gegenüber einem salpetrigsauren Salze berechtigte zur Annahme, dass ein Atom Sauerstoff des freigewordenen Salpetrigsäureanhydrits vollständig zur Oxydation einer entsprechenden Menge Eisenoxydul verwendet werde und dass man es dabei mit Ferronitrit zu thun habe. Beide Annahmen bestätigten sich und so kann also der Vorgang bei der Bestimmung dieser beiden Säuren in folgender Weise gedacht werden:

I.

$$FeCl_2 + 2\,KNO_2 = 2\,KCl + Fe(NO_2)_2.$$
$$Fe(NO_2)_2 + FeCl_2 + 4\,H_2O =$$
$$= Fe_2(OH)_6 + 2\,NO + 2\,HCl.$$

II.

$$6\,FeCl_2 + 2\,KNO_3 + 8\,HCl =$$
$$= 3\,Fe_2Cl_6 + 2\,KCl + 4\,H_2O + 2\,NO.$$

Ferronitrit.

In den Annalen der Chemie von Poggendorf[1]) findet sich ein sehr interessanter Beitrag zur Kenntnis der salpetrigsauren Salze von J. Lang. Darin ist über das salpetrigsaure Eisenoxydul folgendes zu lesen:

„Beim Vermischen der Auflösungon von salpetrigsaurem Kali und schwefelsaurem Eisenoxydul entsteht eine Gasentwicklung und ein braungelber Niederschlag."

In keinem andern Werke konnte darüber überhaupt nur eine Andeutung gefunden werden; dieser Körper scheint daher unbekannt zu sein. Erst vor kurzer Zeit kam noch eine Mitteilung darüber von A. Piccini und F. M. Zuco[2]) in die Öffentlichkeit und hatte folgenden Wortlaut: „Während Nitrite mit einem Überschuss von neutralem Eisenchlorür allen Stickstoff als Stickoxyd entwickeln, verläuft der Prozess anders, wenn man die berechnete Menge Eisensalz verwendet. Mischt man Baryumnitrit und Ferrosulphat in berechneten Mengen, so schlägt sich Baryumsulphat nieder und die Flüssigkeit enthält Ferronitrit. Dieselbe zersetzt sich langsam in der Kälte, rascher beim Erwärmen unter Bräunung; es schlägt sich ein ockergelbes Pulver nieder und es entwickelt sich Stickoxyd. Nach den quantitativen Versuchen wurde folgende Zersetzungsgleichung gegeben: $6\,Fe(NO_2)_2 = 10\,NO + Fe_2O_3 + Fe_4N_2O_{11}$."

Ich beobachtete nun auch die Reaktion zunächst der von Lang gemachten Mitteilung. Und zwar wurde das Vermischen dieser beiden Auflösungen von schwefelsaurem Eisenoxydul und salpetrigsaurem Kali unter kräftigem Schütteln in einem Reagiercylinder vorgenommen und dabei ein grünlicher Niederschlag erhalten. Sobald jedoch die Verhältnisse nicht richtig getroffen waren, hatte der

---

[1]) 1863. 118. 119. 120.
[2]) Gazz. chim. 1885. 15. 475 und Chem. Zeit. No. 11. 1886. X.

Niederschlag eine bräunliche Farbe und setzte sich auf Zusatz von Alkohol rasch ab. Offenbar rührte die bräunliche Farbe des Niederschlages von der Oxydation her, denn es war auch deutliche Gasentwicklung zu beobachten. Unter Äther aufbewahrt zeigte derselbe eine vorübergehend krystallinische Form und wurde als ein Gemenge zweier Salze erkannt. Die Experimente richteten sich nun nach der Richtung hin, die später von A. Piccini und F. Marino Zuco in der schon erwähnten Weise eingeschlagen wurde. Es wurden Baryumnitrit und frisch auskrystallisiertes Ferrosulphat nach den Molekularverhältnissen zusammengebracht, um die ausgeschiedene Baryumsulphatmenge zu bestimmen; dieselbe entsprach genau der Menge, welche Baryumnitrit zu liefern imstande war. Ebenso zeigte sich bei dem einen Versuche, dass alle salpetrige Säure in Freiheit gesetzt wird, wodurch bewiesen war, dass das Filtrat nur Ferronitrit enthielt. Versuche, dasselbe aus der Lösung auszufällen, führten erst zu einem Resultate, nachdem ein grosser Überschuss von Alkohol angewandt worden war. Derselbe brachte eine Trübung zum Vorschein, welche nach mehreren Stunden eine geringe Ausscheidung bemerken liess und erst auf Zusatz von Äther dann flockig zu Boden fiel. Dieser durch Äther ausgeschiedene krystallinische, gelblichweisse Niederschlag bestand unter dem Mikroskope aus sehr dünnen rhombischen Prismen, die jedoch bald zerflossen. Mit Äther ausgewaschen, wurde derselbe längere Zeit über Schwefelsäure getrocknet und dann eine Eisenbestimmung gemacht, welche 37,2 % Eisenoxyd ergab.

Später war beabsichtigt, diesen Niederschlag wiederholt einem näheren Studium zu unterwerfen, zu welchem Zwecke versucht wurde, denselben nach der eben besagten Weise herzustellen. In mir heute noch rätselhafter Weise trübte sich aber auf Zusatz von Alkohol und Äther das Filtrat gar nicht mehr, geschweige denn, dass eine Ausscheidung hätte bemerkt werden können, so dass

die Notwendigkeit sich einstellte, jene Ausfällung auf eine andere Weise möglich zu machen. Es fand sich auch im Chloroform ein Mittel, das zu diesem Zwecke vorzüglich geeignet ist, wenn dabei namentlich folgendes Verfahren im Auge behalten wird:

Ferrosulphat und Baryumnitrit werden nach den Molekularverhältnissen abgewogen, in möglichst wenig Wasser gelöst, d. h. in so viel Wasser, als zur Auflösung nötig ist uud dann in die mit gleichviel Alkohol versetzte Baryumnitritlösung die Eisensulphatlösung gegossen. Baryumsulphat scheidet sich sogleich ab, worauf neuerdings eine grössere Menge Alkohol dazugegeben und rasch filtriert wird. Das Filtrat, das womöglich nochmals mit Alkohol verdünnt werden muss, wird mit einem Überschuss von Chloroform versetzt, bis Ausscheidung erfolgt. Bei dieser Manipulation ist es allerdings nicht leicht möglich, die Einwirkung des Luftsauerstoffs zu verhindern, so dass das grünlich aussehende Ferronitrit bald mehr oder weniger braun gefärbt wird und sich nach dem Trocknen über Schwefelsäure als basisches Ferrinitrit erweist. Nach den bisherigen Beobachtungen scheint indessen die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, unter geeigneten Vorrichtungen, welche im luftleeren Raume zu arbeiten gestatten, reines Ferronitrit herzustellen. Diese Arbeiten sind begonnen und werden, wenn sie ihren Abschluss gefunden haben, noch mitgeteilt werden. —

Resultate der Versuche

über die Bestimmung

der

salpetrigen Säure.

Bestimmung der salpetrigen Säure in einer Silbernitritlösung 1 : 350.

Verwendetes $AgNO_2$	Gefundenes $AgNO_2$	Verlust	Verlust in Prozenten der verwendeten $AgNO_2$-Menge
0,025	0,0248	0,0002	0,8
0,025	0,0249	0,0001	0,4
0,05	0,0506	0,0006	1,2
0,05	0,0507	0,0007	1,4
0,05	0,049	0,001	2
0,05	0,0492	0,0008	1,6
0,05	0,0491	0,0009	1,8
0,1	0,0995	0,0005	0,5
0,1	0,0998	0,0002	0,2
0,1	0,0995	0,0005	0,5
0,1	0,0987	0,0013	1,3

Resultate der Bestimmung der salpetrigen Säure in Brunnenwässern Erlangens.

	N_2O_3	N_2O_5 im Liter
Brunnen in der Jacobschen Buchdruckerei	0,0005	0,219
Brunnen im Hofe der Spitalstrasse (Privatbrunnen)	0,0006	0,408
Brunnen im Hofe des neuen Gymnasiums	0,0015	0,314
Brunnen vor dem Brücknerschen Hause	0,0017	0,172

Resultate der Bestimmung der salpetrigen Säure in einer Kaliumnitratlösung von bekanntem Gehalte und in Wässern aus verschiedenen Brunnen der Stadt, welchen eine bestimmte Menge einer Silbernitritlösung zugesetzt war.

Verwendete Mengen		Gefundene Mengen		Verlust		Verlust in Prozenten der verwendeten Mengen	
$AgNO_2$	N_2O_5	$AgNO_2$	N_2O_5	$AgNO_2$	N_2O_5	$AgNO_2$	N_2O_5
0,1 KNO_3 0,0934 =	0,05	0,0995	0,05	0,0005	0	0,5	0
0,1 „ „ =	0,05	0,0996	0,0498	0,0004	0,0002	0,4	0,4
0,1 „ „ =	0,05	0,0988	0,0499	0,0012	0,0001	1,2	0,2
0,1 „ „ =	0,05	0,0992	0,0501	0,0008	0,0001	0,8	0,2
0,1 „ „ =	0,05	0,0995	0,0498	0,0005	0,0002	0,5	0,4
0,1 „ „ =	0,05	0,1	0,0501	0	0,0001	0	0,2
0,05 Wasser =	0,1841	0,0497	0,1841	0,0003	0	0,6	0
0,05 „ =	0,1095	0,0496	0,1095	0,0004	0	0,8	0
0,05 „ =	0,265	0,0502	0,265	0,0002	0	0,4	0
0,05 „ =	0,265	0,0499	0,265	0,0001	0	0,2	0
0,05 „ =	0,408	0,0504	0,408	0,0004	0	0,8	0
0,05 „ =	0,105	0,0502	0,105	0,0002	0	0,4	0
0,05 Regnitzw. =	0,0018	0,0499	0,0018	0,0001	0	0,2	0

Mit mehreren Sorten von Mineralwässern, die frei von Salpetersäure befunden waren, wurden durch Zusatz von salpetersaurem- und salpetrigsaurem Kali Bestimmungen ausgeführt, nachdem der Abdampfungsrückstand von je 250 cc Wasser zuvor mit Essigsäure neutralisirt worden, und dabei folgende Resultate erhalten:

Mineralwässer	Verwendete Mengen		Gefundene Mengen		Verlust		Verlust in Proz. der verwendeten Mengen	
	KNO_3	KNO_2	KNO_3	KNO_2	KNO_3	KNO_2	KNO_3	KNO_2
Säuerling: Apollinaris . .	0,02	0,08	0,0204	0,0796	0,0004	0,0004	2	0,5
Alkalischer Säuerling: Emser	0,03	0,07	0,0299	0,0708	0,0001	0,0008	0,3	1,1
Alkalischer muriat. Säuerling: Kissinger . . .	0,05	0,06	0,0505	0,059	0,0005	0,001	1	1,6
Alkalischer erdiger Säuerling: Carlsbader . .	0,06	0,05	0,0598	0,048	0,0002	0,002	0,3	4
Salinischer Säuerling: Marienbader	0,07	0,04	0,069	0,039	0,001	0,001	1,4	2,5
Eisensäuerling: Franzenbader	0,08	0,04	0,071	0,0388	0,009	0,0012	1,1	3

Druck von Fr. Aug. Eupel in Sondershausen.